

DEC 1 1937

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
H. GEIGER

107. BAND. 5. UND 6. HEFT

MIT 34 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 19. OKTOBER 1937)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1937

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsaapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

Grundzüge zu einer Theorie der Materie.

Von Ernst Reichenbächer in Königsberg.

(Eingegangen am 18. August 1937.)

Aus der strengen Durchführung des Diracschen Grundsatzes, die Wellengleichung II. Ordnung aus Gleichungen I. Ordnung aufzubauen, ergibt sich bei Beschränkung auf die drei Ausdehnungen des Raumes und die eine der Zeit, sowie auf die trivialen Regeln der Arithmetik (also unter Ausschluß nicht-vertauschbarer Produktfaktoren u. ä.) eine Theorie der Materie, deren hier zu entwickelnde Grundzüge die wesentlichsten Erscheinungen wie die Schwere und den Elektromagnetismus und das Vorhandensein verschiedenartiger Elementarteilchen als mathematische Folgerungen der angegebenen Voraussetzungen erkennen lassen.

Einleitung. Begründung der Voraussetzungen.

Die Erforschung der Grundlagen der Physik, die in den beiden ersten Jahrzehnten unseres Jahrhunderts die verheißungsvollsten Fortschritte gemacht hatte, ist seitdem in eine einigermaßen verhängnisvolle Stagnation getreten, weil das wissenschaftliche Interesse an dieser Grundlagenforschung infolge der vielen fehlschlagenden Versuche erlahmte, das physikalische Weltbild durch eine unitarische Theorie aller Erscheinungen zu begründen. Noch mehr aber: die Fülle der zu meisternden neuen Tatsachen wuchs derart an, daß deren Erfassung und Deutung auf dem Boden der klassischen Mathematik (unter Einschluß der Riemannschen Geometrie) damit nicht Schritt hielt und man immer von neuem gezwungen war, sich von diesem Boden in nicht unbedenklicher Weise zu lösen. Zwar war es Schrödinger bald gelungen, die Meta-Arithmetik der Quantenmechanik durch deren Umbau in das Gefüge der Differentialgleichungen der Wellenmechanik auf „vernünftige“ Weise zu deuten, da stellte sich gar bald dieselbe Meta-Arithmetik in der Diracschen Theorie der Zurückführung der Schrödinger-Gleichung auf Wellengleichungen der I. Ordnung wieder ein. Ebenso wie die klassische Arithmetik schien aber auch die eben erst durch die sogenannte Relativitätstheorie auf eine — der mathematischen Forschung längst vertraute — verbreiterte Grundlage gestellte Weltgeometrie in ihrer Anwendung auf die atomaren Vorgänge zu versagen, einerseits infolge der Diracschen Theorie, andererseits wegen der Heisenbergschen Ungenauigkeitsbeziehungen.

Nun ist ja selbstverständlich auf diesem neuen Boden einer höheren Arithmetik und einer wesentlich erweiterten Geometrie alles in Ordnung,

und es kann sogar nicht geleugnet werden, daß die neuen Rechenmethoden, wenn man sich einmal an sie gewöhnt hat, gut geeignet sind, praktische Aufgaben zu meistern — und doch bleibt ein Rest zu tragen peinlich. Man kann sich nicht damit abfinden, daß die einfachsten Rechenregeln ebenso wie die vertrauten geometrischen Bilder versagen, und deshalb wäre es begrüßenswert, wenn es gelänge, auf Grund der oben umrissenen „klassischen“ Mathematik eine Theorie aufzubauen, die ein Verständnis aller physikalischen Erscheinungen ermöglicht. Dazu soll im folgenden der Ansatz gemacht werden, der, von einer einzigen Forderung ausgehend, wenigstens die Hauptzüge des physikalischen Weltbildes erkennen läßt.

Die genannte Forderung besteht darin, daß die primären Wellengleichungen von der I. Ordnung sind, wie es die Diracsche Theorie fordert; aber es besteht die Abweichung von der genannten Theorie, daß sie nur zwei Wellenfunktionen enthalten soll, weil diese Zahl ausreichen muß, um daraus die nunmehr auch schon klassischen Schrödinger-Gleichungen einer einzigen Funktion, aber von der II. Ordnung — mit gewissen Zusatzgliedern — aufzubauen. Daß dies möglich ist, habe ich in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, über die ich in der Phys. Zeitschrift zusammenhängend berichtet habe¹⁾.

Dabei stellte es sich als erstes Ergebnis heraus, daß die Zahl der unabhängigen Veränderlichen, die als Koordinaten oder Weltdimensionen zu deuten sind, gerade vier sein muß²⁾. In einer weiteren Arbeit habe ich gezeigt³⁾, daß diese Ausdehnungszahl vier in eine, die dem isolierten Elementarvorgang zukommt, und drei zerfällt, die durch Verknüpfung mit anderen Vorgängen hinzutreten, also Zeit und Raum. Deshalb können die mehr als vierdimensionalen Mannigfaltigkeiten nicht von realer Bedeutung sein, d. h. in Wechselwirkung mit den Materieteilchen treten, und der Grund, weshalb die Ungenauigkeitsbeziehungen die raumzeitlichen Messungen nur bis zu einer unteren Grenze gestatten können, darf nichts mit der Ausdehnungszahl vier zu tun haben.

Da die Wellengleichungen II. Ordnung, die sich aus denen der I. Ordnung durch Elimination ergeben, von ganz bestimmtem Bau sind, kann ihre so gewonnene Kenntnis als Ausgangspunkt für eine Theorie der Materie benutzt werden, indem man sie als Feldgleichungen der Materie aus einem

¹⁾ Über den Zusammenhang der Wellengleichung usw., Phys. ZS. **35**, 150, 1934; auf S. 150, 153 und 154 sind die Einzelarbeiten in Anmerkungen aufgeführt. — ²⁾ Vgl. meine erste hierher gehörende Arbeit, ZS. f. Phys. **58**, 402, 1929 auf S. 409. — ³⁾ Phys. ZS. **35**, 410, 1934.

Wirkungsprinzip durch Variation herleitet, aus dem durch Variation nach anderen Independenten die Feldgleichungen der Elektrizität und der Schwere errechnet werden können.

I. Hauptteil. Das Wirkungsprinzip und die Feldgleichungen.

1. *Aufstellung des Wirkungsprinzips.* Nach dem soeben umrissenen Plan sollen als Ausgangspunkt der Theorie die beiden Wellengleichungen II. Ordnung dienen, die sich durch Elimination aus den Gleichungen I. Ordnung mit zwei abhängigen Funktionen ergeben. Diese Gleichungen lauten¹⁾:

$$D_{\pm}(\psi_{\pm}) \equiv \psi_{\pm} \left\{ \text{Div} \left[\text{Grad} \lg \psi_{\pm} + \frac{i}{4} (f \pm q) \right] + \left[\text{Grad} \lg \psi_{\pm} + \frac{i}{4} (f \pm q) \right]^2 - \frac{1}{6} R + \frac{1}{12} (q_{14} \pm q_{23}) \pm \frac{1}{4} (f_{14} \pm f_{23}) \right\} = 0. \quad (1)$$

Sie sind durch Variation aus einem Wirkungsintegral $\int w \sqrt{g} dx$ zu gewinnen, in dem die Weltfunktion w so beschaffen sein muß, daß eben durch die Variation nach noch festzusetzenden Independenten die Wellengleichungen herauskommen. Nun habe ich in meinen genannten Arbeiten darauf hingewiesen, daß die Wellengleichungen (1) die Eigenschaft haben, daß die Weltfunktion w die Gestalten

$$w = \psi_- D_+(\psi_+) \quad \text{oder} \quad w = \psi_+ D_-(\psi_-) \\ \text{oder} \quad w = \frac{1}{2} [\psi_- D_+(\psi_+) + \psi_+ D_-(\psi_-)] \quad (2)$$

annehmen kann, woraus hervorgeht, daß bei der Variation nach ψ_- eben $D_+ = 0$ und bei der nach ψ_+ $D_- = 0$ sich ergibt.

Dabei muß aber die Bedingung erfüllt sein, daß die für w angeführten Ausdrücke im variationstheoretischen Sinne äquivalent sind, d. h. die Differenz $\frac{1}{2} (\psi_- D_+ - \psi_+ D_-)$ muß die Gestalt einer Divergenz haben, wenn man die übliche Forderung stellt, daß die Variationen an der Grenze des Integrationsgebietes verschwinden. Es ist nun

$$\frac{1}{2} (\psi_- D_+ - \psi_+ D_-) \equiv \text{Div} \left\{ \frac{\psi_+ \psi_-}{2} \left[\text{Grad} \lg \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} q \right] \right\} \\ + \frac{\psi_+ \psi_-}{2} \left\{ \frac{i}{2} f \left[\text{Grad} \lg \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} q \right] + \frac{1}{2} (f_{14} \pm f_{23}) \right\}. \quad (3)$$

Damit also die Äquivalenzbedingung erfüllt ist, muß die Gleichung gelten

$$\frac{\psi_+ \psi_-}{2} \left\{ \frac{i}{2} f \left[\text{Grad} \lg \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} q \right] + \frac{1}{2} (f_{14} \pm f_{23}) \right\} = \text{Div} F, \quad (4)$$

¹⁾ Vgl. die bereits angegebene Arbeit Phys. ZS. **35**, 150, 1934, auf S. 154, Gleichung (V).

wobei die Bedeutung von F zunächst noch offengelassen ist. Der Zwang, dieser Gleichung zu genügen, erscheint auf den ersten Blick als schwerer Mangel der Theorie; es wird sich aber herausstellen, daß gerade das Bestehen dieser Gleichung die Existenz der Materie ermöglicht.

Für die Weltfunktion ist es zwar an sich gleichgültig, aber am zweckmäßigsten, die symmetrische Gestalt zu wählen. Danach wird nach einigen Umformungen¹⁾

$$w = \frac{1}{2} (\psi_- D_+ + \psi_+ D_-) \equiv \text{Div} \left\{ \frac{\psi_+ \psi_-}{2} \left[\text{Grad} \lg (\psi_+ \psi_-) + \frac{i}{2} f \right] \right. \\ \left. + \psi_+ \psi_- \left\{ - \left(\text{Grad} \lg \psi_+ + \frac{i}{4} q \right) \left(\text{Grad} \lg \psi_- - \frac{i}{4} q \right) \right. \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{16} f_{IV}^2 - \frac{1}{6} R + \frac{1}{12} (q_{14} \pm q_{23}) \right\} \right\}. \quad (5)$$

Diese Weltfunktion muß aber wegen des Bestehens der Nebenbedingung (4) durch diese, die mit einem Lagrange-Faktor $2\mathfrak{s}$ multipliziert ist, ergänzt werden. (Es werden später sich noch weitere Nebenbedingungen herausstellen, die entsprechend zu behandeln sind.) Dagegen kann natürlich die am Anfang stehende Divergenz und ebenso $2\mathfrak{s} \text{Div } F$ weggelassen werden, da \mathfrak{s} sich als konstant ergibt. Vorbehaltlich der Hinzufügung weiterer Nebenbedingungen lautet also die Weltfunktion

$$w = \psi_+ \psi_- \left\{ - \left(\text{Grad} \lg \psi_+ + \frac{i}{4} q \right) \left(\text{Grad} \lg \psi_- - \frac{i}{4} q \right) \right. \\ \left. - \frac{1}{16} f_{IV}^2 - \frac{1}{6} R + \frac{1}{12} (q_{14} \pm q_{23}) + \mathfrak{s} \left[\frac{i}{2} f \left(\text{Grad} \lg \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} q \right) + \frac{1}{2} (f_{14} \pm f_{23}) \right] \right\}, \quad (6) \\ = \psi_+ \psi_- \left\{ - \left[\text{Grad} \lg \psi_+ + \frac{i}{4} (2\mathfrak{s} f + q) \right] \left[\text{Grad} \lg \psi_- - \frac{i}{4} (2\mathfrak{s} f + q) \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{16} f_{IV}^2 (4\mathfrak{s}^2 - 1) - \frac{1}{6} R + \frac{1}{12} (q_{14} \pm q_{23}) + \frac{\mathfrak{s}}{2} (f_{14} \pm f_{23}) \right\}.$$

2. Die Feldgleichungen der Materie. Die Variation des Integrals $\int w \sqrt{g} dx$ nach ψ_{\mp} liefert die Wellengleichungen

$$\frac{\hbar w}{\hbar \psi_{\mp}} = \psi_{\pm} \left\{ \text{Div} \left[\text{Grad} \lg \psi_{\pm} \pm \frac{i}{4} (2\mathfrak{s} f + q) \right] + \left[\text{Grad} \lg \psi_{\pm} \pm \frac{i}{4} (2\mathfrak{s} f + q) \right]^2 \right. \\ \left. + \frac{1}{16} f_{IV}^2 (4\mathfrak{s}^2 - 1) - \frac{R}{6} + \frac{1}{12} (q_{14} \pm q_{23}) + \frac{\mathfrak{s}}{2} (f_{14} \pm f_{23}) \right\} = 0. \quad (7)$$

¹⁾ Eine an einem Skalar angehängte IV oder VI gibt die Komponentenzahl des zugehörigen Tensors an.

(η ist das von Eddington gebrauchte Zeichen der Hamilton-Lagrange-schen Variationsableitung.) Das stimmt nur dann mit den Formen D_{\pm} nach (1) überein, wenn der Lagrange-Faktor $\mathfrak{s} = \pm \frac{1}{2}$ ist; d. h. er kann also gerade dieselben Werte annehmen wie die „Spinvariable“. Dabei ist natürlich nicht zu verkennen, daß bei einer anderen Art der Einführung des Lagrange-Faktors in die Weltfunktion, als sie in Gleichung (6) geschehen ist, sich auch andere Werte für \mathfrak{s} ergeben hätten; es läßt sich wohl aber kaum bestreiten, daß die Art, wie diese Einführung in (6) vorgenommen ist, die ungezwungenste ist.

3. *Die Feldgleichungen des Elektromagnetismus.* Die elektromagnetischen Feldgleichungen sollen wie üblich durch Variation des Wirkungsintegrals nach den Independenten f_x erhalten werden; da drängen sich aber mit demselben Anspruch die Komponenten q_x des zweiten Potentials auf, die notgedrungen in derselben Weise wie die f_x als Variationsindependente benutzt werden müssen. Wir müßten deshalb mit einem doppelten Vierversatz von elektromagnetischen Feldgleichungen rechnen, wenn es nicht gelingen würde, beide Sätze zur Übereinstimmung zu bringen.

Das muß die Durchführung beider Variationen lehren; bevor aber an diese herangegangen werden kann, muß die Weltfunktion durch Hinzufügung neuer Nebenbedingungen ergänzt werden, die mit Lagrange-Faktoren zu multiplizieren sind. Auf diese Nebenbedingungen habe ich schon in meinen früheren Arbeiten hingewiesen, allerdings sie dort nicht in allgemein kovarianter Gestalt geschrieben; an dieser Stelle will ich mich mit ihrer Aufstellung begnügen und ihre Ableitung einer gelegentlichen anderen Veröffentlichung vorbehalten, da sie ziemlich langwierig ist und nur mathematisches Interesse bietet. Sie lauten:

$$Q - \frac{[f_{\alpha\beta}(q^{\alpha\beta} \pm q^{\alpha\beta*})]^2}{2Q(f_{\alpha\beta}^2 \pm ff^*)} = 0, \quad (8a)$$

$$4Q - \frac{1}{Q} \left(\frac{3f_{\alpha\beta}f_{\gamma\delta}P^{\alpha\beta\gamma\delta}}{f_{\alpha\beta}^2 \pm ff^*} - R \right)^2 = 0, \quad (8b)$$

$$\frac{q_{\alpha\beta}^2 \pm qq^*}{Q} - 2Q = 0, \quad (8c)$$

$$4Q - \frac{1}{Q} \left(\frac{3q_{\alpha\beta}q_{\gamma\delta}P^{\alpha\beta\gamma\delta}}{q_{\alpha\beta}^2 \pm qq^*} - R \right)^2 = 0, \quad (8d)$$

$$\frac{1}{Q} \left[\frac{q_{\alpha\beta}q_{\gamma\delta}}{q_{\alpha\beta}^2 \pm qq^*} \left(W^{\alpha\beta\gamma\delta} - \frac{R}{3} P^{\alpha\beta\gamma\delta} \right) + \frac{1}{6} R^2 - \frac{1}{3} W \right] = 0. \quad (8e)$$

Diese Gleichungen sind der Reihe nach mit den Lagrange-Faktoren r , t , l , m und n zu multiplizieren, die bei dieser Fassung der Nebenbedin-

gungen dimensionslos werden, so daß zu hoffen ist, daß sie auch konstant sind, wie es schon mit \mathfrak{s} der Fall war.

Zur Erklärung der Bezeichnungen, die schon zum größten Teil in meinen früheren Arbeiten auftraten, sei bemerkt, daß $f_{\alpha\beta}$ und $q_{\alpha\beta}$ die zu den beiden Potentialen f und q gehörigen Sechservektoren (Rotationen) und $f_{\mathbf{VI}}^2 = f_{\alpha\beta} f^{\alpha\beta}$ und $ff^* = f_{\alpha\beta}^* f^{\alpha\beta}$ (und entsprechend $q_{\mathbf{VI}}^2$ und qq^*) die zu diesen gehörigen Skalare sind. [Im Gegensatz hierzu bedeuten $f_{\mathbf{IV}}^2$ und $q_{\mathbf{IV}}^2$ die Skalare der Vierervektoren (Potentiale) f und q .]

Q ist der Skalar $-(q_{14} \pm q_{23}) = -\frac{1}{2} h^{\alpha\beta} q_{\alpha\beta}$ mit

$$h^{\alpha\beta} = (f^{\alpha\beta} \pm f_{\alpha\beta}^*) : \sqrt{\frac{1}{2} (f_{\mathbf{VI}}^2 \pm ff^*)}.$$

Zum Vergleich hierzu sei bemerkt, daß $f_{14} \pm f_{23} = \sqrt{\frac{1}{2} (f_{\mathbf{VI}}^2 \pm ff^*)}$ ist.

Der Tensor $P^{\alpha\beta\gamma\delta}$ ist gleich der Summe des Riemannschen Krümmungstensors und seiner drei dual-konjugierten:

$$P^{\alpha\beta\gamma\delta} = R^{\alpha\beta\gamma\delta} \pm R_{\alpha}^{\beta\gamma\delta} \pm R_{\alpha}^{\beta\gamma\delta} + R_{\alpha}^{\beta\gamma\delta}.$$

Dabei ist das Vorzeichen des Riemann-Tensors durch die Gleichung

$$R_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{\partial}{\partial x^\delta} \left[\frac{\alpha\gamma}{\beta} \right] - \frac{\partial}{\partial x^\gamma} \left[\frac{\alpha\delta}{\beta} \right] + \left\{ \frac{\alpha\delta}{\lambda} \right\} \left[\frac{\beta\gamma}{\lambda} \right] - \left\{ \frac{\alpha\gamma}{\lambda} \right\} \left[\frac{\beta\delta}{\lambda} \right]$$

bestimmt. Aus dem Tensor $P^{\alpha\beta\gamma\delta}$ entsteht der weitere $W^{\alpha\beta\gamma\delta}$:

$$W^{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{4} P^{\alpha\beta\mu\nu} P_{\mu\nu}{}^{\gamma\delta};$$

R ist der bekannte Krümmungsskalar

$$R = R^{\alpha\beta}{}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} P^{\alpha\beta}{}_{\alpha\beta};$$

entsprechend ist

$$W = W^{\alpha\beta}{}_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} P^{\alpha\beta\gamma\delta} P_{\alpha\beta\gamma\delta}.$$

Die Durchführung der Variationen nach f_x und q_x liefert:

$$\frac{\hbar w}{\hbar f_x} \equiv 2 \mathfrak{s} \left\{ \psi_+ \psi_- \cdot \frac{i}{4} \left[\text{Grad lg } \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} \left(\frac{1}{2\mathfrak{s}} f + q \right) \right]^x - \frac{1}{4\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\lambda} (\sqrt{g} \psi_+ \psi_- h^{x\lambda}) \right\} \\ - \frac{2}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\lambda} \left[\sqrt{g} \frac{\psi_+ \psi_- (r + 6t)}{\sqrt{\frac{1}{2} (f_{\mathbf{VI}}^2 \pm ff^*)}} Q^{x\lambda} \sqrt{2(W - \frac{1}{3} R^2 - \frac{2}{3} Q^2)} \right] = 0, \quad (9)$$

$$\frac{\hbar w}{\hbar q_x} \equiv \psi_+ \psi_- \cdot \frac{i}{4} \left[\text{Grad lg } \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} (2\mathfrak{s} f + q) \right]^x - \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\lambda} \sqrt{g} \psi_+ \psi_- \left\{ (2r - 4t) h^{x\lambda} \right. \\ \left. + \sqrt{2(W - \frac{1}{3} R^2 - \frac{2}{3} Q^2)} \left[\frac{4t}{Q} Q^{x\lambda} + \frac{24m - \frac{1}{2}n}{q_{\mathbf{VI}}^2 \pm qq^*} (QQ^{x\lambda} + h^{x\lambda} \sqrt{2(W - \frac{1}{3} R^2 - \frac{2}{3} Q^2)}) \right] \right\} = 0. \quad (10)$$

Der hierin auftretende antisymmetrische Tensor $Q^{x\lambda}$ hat ganz ähnliche Eigenschaften wie $h^{x\lambda}$, von dem er sich nur in der Orientierung unterscheidet;

es wird von ihm später noch die Rede sein, hier scheidet er durch die folgenden Festsetzungen wieder aus.

Beide Variationen führen zu denselben Feldgleichungen, wenn die Bedingungen

$$2\mathbf{r} + 4\mathbf{l} = \frac{1}{4} \quad (11a)$$

und

$$2Q^2 + R^2 - 3W = 0 \quad (11b)$$

erfüllt sind. Die erste dieser Bedingungen gibt eine Beziehung zwischen den als konstant vermuteten Lagrange-Faktoren, die zweite dagegen zwischen den Skalaren R und W des metrischen Fundamentaltensors und dem zu den elektromagnetischen Feldskalaren gehörigen Q . Man kann aber Q auch allein auf Skalare des metrischen Feldes zurückführen. Ist der Skalar

$$V = \frac{1}{8} P_{\alpha\beta}{}^{\gamma\delta} P_{\gamma\delta}{}^{\mu\nu} P_{\mu\nu}{}^{\alpha\beta},$$

so gilt die Beziehung

$$Q^3 - \frac{3}{2} Q (3W - R^2) + (2R^3 - 9RW + 9V) = 0.$$

Daß die Skalare R , W und V die einzigen unabhängigen Invarianten des Tensors $P^{\alpha\beta}{}_{\gamma\delta}$ und die Nebenbedingungen (8a) bis (8e) ebenfalls hinreichen, kann hier nur als Tatsache mitgeteilt werden, da der Nachweis zu langwierig ist. Die Größe Q ist bei der Variation nach f_x und q_x schon als metrischer Feldskalar, d. h. als unabhängig von f_x und q_x behandelt worden, was durch die Aufnahme der Nebenbedingungen (8) in w ermöglicht ist.

Gilt aber die Bedingung (11b), so bedeutet das eine Einschränkung der Allgemeinheit aller metrischen Systeme, weil Q nicht mehr durch eine Gleichung 3. Grades aus den drei Skalaren R , W und V , sondern durch eine des 2. Grades aus R und W allein berechnet werden kann. Es muß also in diesem Falle eine Beziehung zwischen den drei Skalaren R , W und V bestehen, die dies metrische System als Sonderfall erscheinen läßt. Infolge dieser Beziehung verschwindet die Diskriminante der obigen Gleichung 3. Grades für Q , und Q wird gleich der Doppelwurzel der kubischen Gleichung.

4. Die Feldgleichungen der Schwere. Um die Feldgleichungen der Schwere herzuleiten, muß man die Komponenten des Fundamentaltensors, etwa die kovarianten $g_{\mu\nu}$, als Variationsindependente benutzen. Weil aber der vorige Abschnitt eine Einschränkung der metrischen Systeme gebracht hat, muß die Gleichung (11b) als neue Nebenbedingung mit einem weiteren Lagrange-Faktor in die Weltfunktion aufgenommen werden. Dies geschieht durch Hinzufügung von $\mathbf{q} (2Q^2 + R^2 - 3W)$ in die Weltfunktion w ,

wobei an allen anderen Stellen Q durch $\sqrt{\frac{3}{2}W - \frac{1}{2}R^2}$ ersetzt werden kann, so daß Q explizit nur noch in der Nebenbedingung auftritt. Danach lautet die Weltfunktion:

$$\begin{aligned}
 w = & \psi_+ \psi_- \left\{ - \left(\text{Grad lg } \psi_+ + \frac{i}{4} q \right) \left(\text{Grad lg } \psi_- - \frac{i}{4} q \right) \right. \\
 & - \frac{1}{6} R - \frac{1}{12} \sqrt{\frac{3}{2}W - \frac{1}{2}R^2} + \mathfrak{s} \left[\frac{i}{2} f \left(\text{Grad lg } \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} q \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2}(f_{v1}^2 \pm f f^*)} \right] \\
 & + \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2}W - \frac{1}{2}R^2}} \left(\mathfrak{r} \left[\left(\frac{3}{2}W - \frac{1}{2}R^2 \right) - \frac{[f^{\alpha\beta}(q_{\alpha\beta} \pm q_{\alpha\beta}^*)]^2}{2(f_{v1}^2 \pm f f^*)} \right] \right. \\
 & + \mathfrak{t} \left[6W - 2R^2 - \left(\frac{3f_{\alpha\beta}f_{\gamma\delta}P^{\alpha\beta\gamma\delta}}{f_{v1}^2 \pm f f^*} - R \right)^2 \right] + \mathfrak{l} [q_{v1}^2 \pm q q^* - 3W + R^2] \\
 & + \mathfrak{m} \left[6W - 2R^2 - \left(\frac{3q_{\alpha\beta}q_{\gamma\delta}P^{\alpha\beta\gamma\delta}}{f_{v1}^2 \pm f f^*} - R \right)^2 \right] \\
 & \left. + \mathfrak{n} \left[\frac{q_{\alpha\beta}q_{\gamma\delta}}{q_{v1}^2 \pm q q^*} (W^{\alpha\beta\gamma\delta} - \frac{1}{3}R P^{\alpha\beta\gamma\delta}) + \frac{1}{6}R^2 - \frac{1}{3}W \right] \right\} \\
 & + \mathfrak{q} (2Q^2 + R^2 - 3W). \quad (12)
 \end{aligned}$$

Bei der Durchführung der Variation ist dann Q als Funktion von R , W und V anzusehen, die ihrerseits nach den Fundamentalkomponenten zu variieren sind. Es ist dann

$$\delta Q = \frac{\partial Q}{\partial R} \delta R + \frac{\partial Q}{\partial W} \delta W + \frac{\partial Q}{\partial V} \delta V.$$

Dabei muß zunächst von der Gültigkeit der Bedingung $2Q^2 + R^2 - 3W = 0$ abgesehen werden, da dieser Ausdruck im Nenner auftritt; nach Zusammenziehen der Glieder aber kommt dieser Ausdruck auch überall in den Zähler, wo er im Nenner vorhanden ist, so daß er sich wegekürzt. Erst wenn diese Kürzung durchgeführt ist, darf die Gleichung (11b) benutzt werden.

Weil bei der Variation nach den g_{uv} außer der Weltfunktion w auch der „Dichte“-Faktor \sqrt{g} berücksichtigt werden muß, tritt als erstes Glied in den Feldgleichungen $\frac{1}{2} w \cdot g^{uv}$ auf. Hierbei kann natürlich w fast bis auf seine ursprüngliche Gestalt $\frac{1}{2} (\psi_- D_+ + \psi_+ D_-)$ abgekürzt werden, weil die mit den Lagrange-Faktoren multiplizierten Ausdrücke, die die Nebenbedingungen enthalten, eben deswegen wegfallen, weil ihre rechten Seiten verschwinden, bis auf den ersten, in dem ja $-2 \text{ Div } F$ weggelassen war. Deshalb muß an dieser Stelle wieder $2 \cdot \text{Div } F$ statt

$$\mathfrak{s} \psi_+ \psi_- \left\{ \frac{i}{2} \left[\text{Grad lg } \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} q \right] + \frac{1}{4} (f_{14} \pm f_{23}) \right\}$$

in w eintreten.

Die langwierige Durchführung der Variation übergehe ich und gebe als erstes Ergebnis:

$$\begin{aligned}
 \frac{h_w}{h g_{\mu\nu}} \equiv & \psi_+ \psi_- \left\{ -\frac{1}{2} g^{\mu\nu} \left[\left(\text{Grad lg } \psi_+ + \frac{i}{4} q \right) \left(\text{Grad lg } \psi_- - \frac{i}{4} q \right) \right. \right. \\
 & + \frac{1}{6} R + \frac{1}{12} Q + \frac{1}{16} f_{IV}^2 - \frac{2s}{\psi_+ \psi_-} \text{Div } F \left. \right] \\
 & + \frac{1}{2} (g^{\alpha\mu} g^{\beta\nu} + g^{\alpha\nu} g^{\beta\mu}) \left(\frac{\partial \text{lg } \psi_+}{\partial x^\alpha} + \frac{i}{4} q_\alpha \right) \left(\frac{\partial \text{lg } \psi_-}{\partial x^\beta} - \frac{i}{4} q_\beta \right) \\
 & + \frac{1}{16} f^\mu f^\nu - \frac{i}{4} s (f^\mu g^{\alpha\nu} + f^\nu g^{\alpha\mu}) \left(\frac{\partial \text{lg } \psi_+}{\partial x^\alpha} + \frac{i}{2} q_\alpha \right) \\
 & - \frac{s}{2} \frac{(f^{\alpha\mu} f_\alpha^\nu \pm \frac{1}{4} g^{\mu\nu} f f^*)}{\sqrt{2(f_{VI}^2 \pm f f^*)}} - 2 \frac{f^{\alpha\mu} f_\alpha^\nu \pm \frac{1}{4} g^{\mu\nu} f f^*}{f_{VI}^2 \pm f f^*} (r + 6t) Q \\
 & - h_\alpha^\nu g^{\alpha\mu} \left(\frac{1}{8} + r + 6t \right) \left. \right\} + \{ [Y^{\alpha\mu\nu\beta} + Y^{\alpha\nu\mu\beta}]_\alpha \}_\beta{}^1) \\
 & - \frac{1}{2} Y_{\xi\eta\zeta\tau} (g^{\mu\zeta} R^{\xi\eta\nu\tau} + g^{\nu\zeta} R^{\xi\eta\mu\tau}) = 0.
 \end{aligned} \tag{13}$$

Dabei ist

$$Y^{\alpha\mu\nu\beta} = (g^{\alpha\beta} g^{\mu\nu} - g^{\alpha\nu} g^{\mu\beta} + h^{\alpha\mu} k^{\beta\nu}) \left(\frac{1}{8} \psi_+ \psi_- + 3qQ \right) + 6Q^{\alpha\mu} Q^{\nu\beta} qQ \tag{13'}$$

und der aus der Gleichung

$$q^{\alpha\mu} \pm q^{\alpha\mu*} + Q h^{\alpha\mu} = Q^{\alpha\mu} \sqrt{2(W - \frac{1}{3} R^2 - \frac{2}{3} Q^2)}$$

durch Grenzübergang für $2Q^2 + R^2 - 3W = 0$ entstehende antisymmetrische Tensor $Q^{\alpha\mu}$ setzt sich aus den Einstein-Riccischen Beinkomponenten nach folgender Gleichung zusammen:

$$\begin{aligned}
 Q^{\alpha\mu} = & [(h_1^\alpha h_2^\mu - h_2^\alpha h_1^\mu) \pm (h_3^\alpha h_4^\mu - h_4^\alpha h_3^\mu)] \cos \vartheta \\
 & + [(h_2^\alpha h_4^\mu - h_4^\alpha h_2^\mu) \pm (h_3^\alpha h_1^\mu - h_1^\alpha h_3^\mu)] \sin \vartheta,
 \end{aligned}$$

während für $h^{\alpha\mu}$ die Beziehung gilt:

$$h^{\alpha\mu} = (h_1^\alpha h_4^\mu - h_4^\alpha h_1^\mu) \pm (h_2^\alpha h_3^\mu - h_3^\alpha h_2^\mu).$$

Der Winkel ϑ ist im Falle $2Q^2 + R^2 - 3W = 0$ durch die anderen Größen nicht bestimmt, sondern ein neuer selbständiger Skalar.

Die Lagrange-Faktoren, zwischen denen schon die Beziehung (11a) bestand, treten demnach nur in den Verbindungen $r + 6t$ und q auf.

Durch Verjüngung muß man, weil die Gleichungen eichinvariant sind, eine Identität erhalten, die sich in der Gestalt

$$g_{\mu\nu} \frac{h w}{h g_{\mu\nu}} \equiv \frac{1}{2} (\psi_- D_+ + \psi_+ D_- = 0)$$

¹⁾ Das Anhängen des Zeigers bedeutet kovariante Differentiation nach der betreffenden Koordinate.

ergibt, wenn man der bisher offengehaltenen Funktion F den Wert $F = \frac{i}{8\mathfrak{s}} f \cdot \psi_+ \psi_-$ erteilt. Danach nimmt Gleichung (4) die Gestalt an:

$$\frac{\psi_+ \psi_-}{2} \left[\frac{i}{2} f \left(\text{Grad lg } \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} q \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2} (f_{VI}^2 \pm f f^*)} \right] = \frac{i}{8\mathfrak{s}} \text{Div} (f \psi_+ \psi_-), \quad (4)$$

und aus Gleichung (3) erhält man in neuer Fassung:

$$\left[\frac{1}{2} \psi_- D_+ (\psi_+) - \psi_+ D_- (\psi_-) \right] \equiv \text{Div} \left\{ \frac{\psi_+ \psi_-}{2} \left[\text{Grad lg } \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} \left(\frac{1}{2\mathfrak{s}} f + q \right) \right] \right\} = 0. \quad (3)$$

Man kann daher den in der letzten Klammer stehenden Vektor — abgesehen von einem hinzuzufügenden konstanten Faktor α — als den der elektromagnetischen Dichte ansehen, wie er sich auch in den Gleichungen (9) und (10) ergeben hat, so daß sich zwischen der wellenmechanisch und der variationstheoretisch definierten Elektrizitätsdichte kein Widerspruch ergibt.

Die Doppelsinnigkeit des Vorzeichens von \mathfrak{s} überträgt sich auf den Vektor f_z , so daß also $\mathfrak{s} f_z$ ein bestimmtes Vorzeichen hat.

Die Gleichungen (9) und (10) kann man nun umschreiben in

$$\begin{aligned} \left(\text{Grad lg } \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} q \right)^z &= -i \mathfrak{s} f^z - \frac{i}{\psi_+ \psi_-} (h^{z\lambda} \psi_+ \psi_-)_\lambda{}^1 \\ &= -i \mathfrak{s} f^z - \frac{i}{\psi_+ \psi_-} \cdot \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} h^{z\lambda} \psi_+ \psi_-}{\partial x^\lambda}, \end{aligned} \quad (14)$$

woraus

$$\left(\text{Grad lg } \psi_+ + \frac{i}{4} q \right)^z = -\frac{i}{2} \mathfrak{s} f^z - \frac{i}{2 \psi_+ \psi_-} (h^{z\lambda} \psi_+ \psi_-)_\lambda + \frac{g^{z\lambda}}{2} \frac{\partial \lg \psi_+ \psi_-}{\partial x^\lambda}$$

und

$$\left(\text{Grad lg } \psi_- - \frac{i}{4} q \right)^z = +\frac{i}{2} \mathfrak{s} f^z + \frac{i}{2 \psi_+ \psi_-} (h^{z\lambda} \psi_+ \psi_-)_\lambda + \frac{g^{z\lambda}}{2} \frac{\partial \lg \psi_+ \psi_-}{\partial x^\lambda}$$

und weiterhin

$$\begin{aligned} &\left(\text{Grad lg } \psi_+ + \frac{i}{4} q \right) \left(\text{Grad lg } \psi_- - \frac{i}{4} q \right) \\ &= \frac{1}{4} \text{Grad}^2 \lg \psi_+ \psi_- + \frac{1}{4} \left[\mathfrak{s} f + \frac{1}{\psi_+ \psi_-} \text{Div} (h \psi_+ \psi_-) \right]^2 \\ &= \frac{1}{4} \text{Grad}^2 \lg \psi_+ \psi_- + \frac{1}{16} f_{IV}^2 + \frac{1}{2} \frac{\mathfrak{s} f}{\psi_+ \psi_-} \text{Div} (h \psi_+ \psi_-) \\ &\quad + \frac{1}{4} \left[\frac{1}{\psi_+ \psi_-} \text{Div} (h \psi_+ \psi_-) \right]^2 \end{aligned}$$

¹⁾ Siehe Fußnote S. 293.

folgt. Nun ergibt sich aus Gleichung (4):

$$\frac{i}{2} f \left(\text{Grad} \lg \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} q \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2} (f_{VI}^2 \pm f f^*)} = \frac{i}{4 \varepsilon \psi_+ \psi_-} \text{Div} (\psi_+ \psi_- f).$$

Setzt man hier den Wert von $\text{Grad} \lg \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} i q$ aus den Feldgleichungen ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{i}{2} f \left[-i \varepsilon f - \frac{i}{\psi_+ \psi_-} \text{Div} (\psi_+ \psi_- h) \right] + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2} (f_{VI}^2 \pm f f^*)} \\ = \frac{i}{4 \varepsilon \psi_+ \psi_-} \text{Div} (\psi_+ \psi_- f), \\ \frac{f}{\psi_+ \psi_-} \text{Div} (\psi_+ \psi_- h) = -\varepsilon f_{IV}^2 - \sqrt{\frac{1}{2} (f_{VI}^2 \pm f f^*)} + \frac{i}{2 \varepsilon} \text{Div} (\psi_+ \psi_- f). \end{aligned}$$

Also wird

$$\begin{aligned} \left(\text{Grad} \lg \psi_+ + \frac{i}{4} q \right) \left(\text{Grad} \lg \psi_- - \frac{i}{4} q \right) \\ = \frac{1}{4} \text{Grad}^2 \lg \psi_+ \psi_- + \frac{1}{4} \left[\frac{1}{\psi_+ \psi_-} \text{Div} (\psi_+ \psi_- h) \right]^2 - \frac{1}{16} f_{IV}^2 \\ - \frac{\varepsilon}{2} \sqrt{\frac{1}{2} (f_{VI}^2 \pm f f^*)} + \frac{i}{4 \psi_+ \psi_-} \text{Div} (\psi_+ \psi_- f). \end{aligned}$$

Setzt man dies und die Ausdrücke für $(\text{Grad} \lg \psi_{\pm} \pm \frac{1}{4} i q)^2$ in die Schwerefeldgleichungen ein, so nehmen diese nach einigen Umrechnungen die Gestalt an:

$$\begin{aligned} \frac{h w}{h g_{\mu \nu}} \equiv \psi_+ \psi_- \left\{ -\frac{1}{2} g^{\mu \nu} \left[\frac{1}{4} \text{Grad}^2 \lg \psi_+ \psi_- + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\psi_+ \psi_-} \text{Div} (\psi_+ \psi_- h) \right)^2 \right. \right. \\ \left. - \frac{\varepsilon}{2} \sqrt{\frac{1}{2} (f_{VI}^2 \pm f f^*)} + \frac{1}{6} R + \frac{1}{12} Q \right] + \frac{1}{4} \text{Grad}^{\mu} \lg \psi_+ \psi_- \cdot \text{Grad}^{\nu} \lg \psi_+ \psi_- \\ + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{\psi_+ \psi_-} \text{Div}^{\mu} (\psi_+ \psi_- h) \cdot \frac{1}{\psi_+ \psi_-} \text{Div}^{\nu} (\psi_+ \psi_- h) \\ - \frac{\varepsilon}{2} \frac{f^{\mu \alpha} f_{\alpha}^{\nu} \pm \frac{1}{4} g^{\mu \nu} f f^*}{\sqrt{2} (f_{VI}^2 \pm f f^*)} - 2 \frac{f^{\mu \alpha} f_{\alpha}^{\nu} \pm \frac{1}{4} g^{\mu \nu} f f^*}{f_{VI}^2 \pm f f^*} (r + 6 t) Q \\ \left. - h_{\alpha}^{\mu} q^{\nu \alpha} \left(\frac{1}{8} + r + 6 t \right) \right\} + \{ [Y^{\alpha \mu \nu \beta} + Y^{\alpha \nu \mu \beta}]_{\alpha} \}_{\beta} \\ - \frac{1}{2} Y_{\xi \eta \zeta \tau} (g^{\mu \xi} R^{\xi \eta \nu \tau} + g^{\nu \xi} R^{\xi \eta \mu \tau}). \end{aligned} \quad (15)$$

Durch Verjüngung erhält man hieraus:

$$\begin{aligned}
 g_{\mu\nu} \frac{\hbar w}{\hbar g_{\mu\nu}} &\equiv \frac{1}{2} [\psi_- D_+ (\psi_+) + \psi_+ D_- (\psi_-)] \\
 &\equiv \frac{1}{2} \text{Div Grad } \psi_+ \psi_- + \psi_+ \psi_- \left\{ -\frac{1}{4} \text{Grad}^2 \lg \psi_+ \psi_- \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{4} \left[\frac{1}{\psi_+ \psi_-} \text{Div} (\psi_+ \psi_- h) \right]^2 + \frac{\mathfrak{s}}{2} \sqrt{\frac{1}{2} (f_{V1}^2 \pm f f^*)} - \frac{R}{6} - \frac{Q}{12} \right\} = 0, \\
 \frac{1}{2} \text{Div Grad } \lg \psi_+ \psi_- + \frac{1}{4} \text{Grad}^2 \lg \psi_+ \psi_- - \frac{1}{4} \left[\frac{1}{\psi_+ \psi_-} \text{Div} (\psi_+ \psi_- h) \right]^2 \\
 &\quad + \frac{\mathfrak{s}}{2} \sqrt{\frac{1}{2} (f_{V1}^2 \pm f f^*)} - \frac{R}{6} - \frac{Q}{12} = 0.
 \end{aligned}$$

Weil sich so die Summe der Wellengleichungen als Folge der Schwerefeldgleichungen und ihre Differenz als Folge der elektromagnetischen Feldgleichungen ergibt, ist es nicht mehr nötig, die Wellengleichungen selbst noch unter den Schlußergebnissen der Theorie aufzuführen, die sich demnach auf die vier Feldgleichungen des Elektromagnetismus und die zehn der Schwere (zwischen denen noch vier Identitäten bestehen) beschränken würden, wenn nicht die Nebenbedingungen bestünden. Insbesondere sei nochmals auf die Gleichung (4) aufmerksam gemacht. Weil \mathfrak{s} sein Vorzeichen wechseln kann, ist es nicht möglich, in dieser Gleichung seinen Vorzeichenwechsel durch einen gleichzeitig bei f eintretenden auszugleichen, und es besteht in Wirklichkeit diese Gleichung (4) aus zwei, die sich z. B. daraus ergeben, daß man die beiden Seiten der Gleichung (4), jede für sich, gleich 0 setzt:

$$\left(\frac{\psi_+ \psi_-}{2} \right) \left[\frac{i}{2} f \left(\text{Grad } \lg \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} q \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2} (f_{V1}^2 \pm f f^*)} \right] = 0, \quad (4a)$$

$$\left(\frac{i}{8 \mathfrak{s}} \right) \text{Div} (\psi_+ \psi_- f) = 0. \quad (4b)$$

Die letzte dieser Gleichungen kann als eichinvariante Erweiterung der üblichen Divergenzgleichung $\text{Div } f = 0$ angesehen werden, in die sie übergeht, wenn $\psi_+ \psi_-$ konstant ist. Wir werden aber später sehen, daß gerade die Kombinationen der Gleichungen (4a) und (4b), wie sie in der Gleichung (4) bei der Wahl von $\mathfrak{s} = +\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ vorliegen, im kugelsymmetrischen Felde besonders einfach werden.

II. Hauptteil. Die Elementarkörper.

1. Die Kugelsymmetrie der Elementarfelder. Um nun die im I. Hauptteil entwickelte allgemeine Theorie auf die mit ihr verträglichen Elementar-

Körper anzuwenden, müssen die allgemein kovarianten Gleichungen auf Koordinatensysteme umgeformt werden, die diesen Teilchen angepaßt sind. Diese Systeme werden eine gewisse Symmetrie besitzen, die man früher unbedenklich bis zur räumlichen Kugelsymmetrie gehen ließ. Der mit den in der Natur vorkommenden Elementarteilchen verbundene Drall läßt diese hochgradige Symmetrie zwar als zweifelhaft erscheinen, doch möchte ich an ihrer Annahme festhalten, da es meines Erachtens richtiger ist, den Drall nicht von vornherein einzuführen, sondern die ihn bedingenden Aufspaltungsglieder erst durch die Ausführung der Untersuchung hineinzubekommen.

Das Koordinatensystem, das einem kugelsymmetrischen Felde angepaßt ist, hat das LEQ. (Linielementquadrat):

$$ds^2 = g_{11} dr^2 + g_{22} (d\varphi^2 + \cos^2 \varphi d\Theta^2) - c^2 g_{44} dt^2, \quad (16)$$

worin g_{11} , g_{22} und g_{44} nicht von den Polarwinkeln φ und Θ , wohl aber außer von r noch von t abhängen dürfen. Ein solches System erfüllt alle Nebenbedingungen der allgemeinen Theorie von selbst mit Ausnahme der Gleichungen (4), die als Bedingungen allein übrigbleiben.

Führt man in der zweidimensionalen rt -Mannigfaltigkeit ein isothermes Koordinatensystem $(\rho\tau)$ ein, was auf unendlich vielfache Weise möglich ist, so lautet das LEQ.:

$$ds^2 = \gamma_1 (d\rho^2 - c^2 d\tau^2) + \gamma_2 (d\varphi^2 + \cos^2 \varphi d\Theta^2),$$

oder

$$ds^2 = \gamma_2 [\gamma^2 (d\rho^2 - c^2 d\tau^2) + \cos^2 \varphi (d\Phi^2 + d\Theta^2)], \quad (17)$$

wenn γ^2 für $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ und $d\Phi$ für $\frac{d\varphi}{\cos \varphi}$, also Φ für $\lg \operatorname{tg} \left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\pi}{4} \right) = \frac{1}{2} \lg \frac{1 + \sin \varphi}{1 - \sin \varphi}$ geschrieben wird. Eine noch weitergehende Vereinfachung läßt sich durch die neue Transformation

$$\rho + c\tau = u, \quad \rho - c\tau = v, \quad \Phi + i\Theta = w, \quad \Phi - i\Theta = z$$

erzielen, die nur zwei Glieder im LEQ. übrig läßt:

$$ds^2 = \gamma_2 [\gamma^2 du \cdot dv + \cos^2 \varphi dw \cdot dz]. \quad (18)$$

Dabei ist zu beachten, daß die hier auftretenden Komponenten γ_{14} und γ_{23} des Fundamentaltensors natürlich nur gleich $\frac{1}{2} \gamma_2 \gamma^2 = \frac{1}{2} \gamma_1$ und $\frac{1}{2} \gamma_2 \cos^2 \varphi$ sind, da sie sowohl mit $du \cdot dv$ als mit $dv \cdot du$ oder $dw \cdot dz$ und $dz \cdot dw$ multipliziert werden.

2. *Der Elektromagnetismus im kugelsymmetrischen Feld.* In diesem letzten Koordinatensystem lauten die elektromagnetischen Feldgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{s} f_u &= 2i \frac{\partial \lg \Psi_+}{\partial u}, & \mathfrak{s} f_v &= -2i \frac{\partial \lg \Psi_-}{\partial v}, \\ \mathfrak{s} f_z &= 2i \frac{\partial \lg \Psi_+}{\partial z}, & \mathfrak{s} f_w &= -2i \frac{\partial \lg \Psi_-}{\partial w}, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

wobei

$$\Psi_{\pm} = \psi_{\pm} \cdot \sqrt[4]{\gamma_1 \gamma_2 \cos^2 \varphi} = \psi_{\pm} \cdot \sqrt{\gamma_2 \gamma \cos \varphi}$$

ist. Durch diese Gleichungen werden demnach die Komponenten des Potentials f auf die übrigen Zustandsgrößen zurückgeführt. Ersetzt man sie in den anderen Gleichungen durch die eben erhaltenen Ausdrücke, so brauchen sie explizite nicht mehr berücksichtigt zu werden.

Dagegen muß beachtet werden, daß die elektromagnetischen Skalare sich in die Kugelsymmetrie einfügen, also von den Polarwinkeln unabhängig werden. Da ist zunächst der der elektromagnetischen Dichte (vgl. S. 294):

$$\delta^z = \alpha \psi_+ \psi_- \left[\text{Grad} \lg \frac{\psi_+}{\psi_-} + \frac{i}{2} \left(\frac{1}{2s} f + q \right) \right]^z = -\alpha \frac{i}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} h^{xz} \psi_+ \psi_-}{\partial x^z},$$

die in unserem Koordinatensystem die Komponenten hat

$$\frac{2\alpha}{\gamma_1 \gamma_2} \frac{\partial \Psi}{\partial v}, \quad \frac{2\alpha}{\gamma_2^2 \cos^2 \varphi} \frac{\partial \Psi}{\partial w}, \quad -\frac{2\alpha}{\gamma_2^2 \cos^2 \varphi} \frac{\partial \Psi}{\partial z}, \quad -\frac{2\alpha}{\gamma_1 \gamma_2} \frac{\partial \Psi}{\partial u}$$

mit

$$\Psi = \psi_+ \psi_- \gamma_2 = \frac{\Psi_+ \Psi_-}{\gamma \cos \varphi}.$$

Danach wird das Quadrat des Dichteskalars:

$$\delta^2 = -\frac{4\alpha^2}{\gamma_2^3} \left(\frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial \Psi}{\partial u} \frac{\partial \Psi}{\partial v} + \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \Psi}{\partial z} \frac{\partial \Psi}{\partial w} \right).$$

Damit δ^2 im kugelsymmetrischen System von den Polarwinkeln unabhängig wird, muß das auch von Ψ gelten. Zerlegt man wie üblich die Wellenfunktionen in Produkte von Faktoren, von denen der erste nur von r, t oder ϱ, τ oder u, v , der andere nur von φ, Θ oder z, w abhängt — wir werden später noch eine allerdings nicht ganz vollständige Begründung für diese Zerlegung geben —, schreibt also

$$\Psi_{\pm} = Y_{\pm}(r, t) \cdot Z_{\pm}(\varphi, \Theta) \quad \text{oder} \quad Y_{\pm}(u, v) \cdot Z_{\pm}(z, w),$$

so folgt

$$Z_+ \cdot Z_- = \cos \varphi. \quad (20)$$

Als zweiter elektromagnetischer Skalar ist der des Potentials f zu nennen, dessen Quadrat

$$f^2 = \frac{64}{\gamma_2} \left(\frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial \lg \Psi_+}{\partial u} \frac{\partial \lg \Psi_-}{\partial v} + \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \lg \Psi_+}{\partial z} \frac{\partial \lg \Psi_-}{\partial w} \right)$$

ist. Daraus ergibt sich die Gleichung, in der a eine Konstante ist:

$$\frac{\partial \lg Z_+}{\partial z} \cdot \frac{\partial \lg Z_-}{\partial w} = -a \cdot \cos^2 \varphi. \quad (21)$$

Von einer Auswertung dieser Gleichungen soll an dieser Stelle noch abgesehen werden, weil später noch andere ähnliche hinzutreten werden, mit denen sie zusammen behandelt werden sollen. Dagegen soll gleich noch eine Berechnung der Ladung e eines Teilchens des $\varrho \varphi \Theta$ -Raumes nach der Formel

$$e = \int \delta^r \sqrt{g} d\varrho d\varphi d\Theta$$

gebracht werden. Es ergibt sich

$$ie \delta^r = \frac{1}{2i} (\delta^u - \delta^v) = a \cdot \frac{i}{2} \left(-\frac{2}{\gamma_1 \gamma_2} \frac{\partial \Psi}{\partial u} - \frac{2}{\gamma_1 \gamma_2} \frac{\partial \Psi}{\partial v} \right) = -\frac{a i}{\gamma_1 \gamma_2} \frac{\partial \Psi}{\partial \varrho}.$$

Hieraus errechnet sich die Ladung e eines zwischen den Kugelschalen $\varrho = \varrho_1$ und $\varrho = \varrho_2$ gelegenen Raumteiles wegen $\sqrt{g} = \gamma_1 \gamma_2 \cos \varphi$ zu

$$e = -\frac{4\pi a}{c} [\Psi(\varrho_2) - \Psi(\varrho_1)]. \quad (22)$$

3. *Die Schwere im kugelsymmetrischen Feld.* Die zehn Gleichungen, die man durch die Variation nach den $g_{\mu\nu}$ erhält, zerfallen in zwei Gruppen, von denen die erste vier, die zweite sechs Gleichungen umfaßt. In allen diesen Gleichungen fallen die Glieder ohne Lagrange-Faktoren heraus, so daß sie sämtlich durch passende Wahl dieser Faktoren allein erfüllt werden können, die erste Gruppe durch $r + 6t = 0$, die zweite durch $q = 0$. Der Bau der die Weltfunktion bildenden Wellengleichungen $D_{\pm} = 0$ ist eben derartig, daß durch die Variation nach den Komponenten des metrischen Feldes kein anderes Ergebnis herauskommt als durch die nach den Wellenfunktionen ψ_{\mp} selbst, so daß also die Feldgleichungen der Schwere im Grunde mit denen der Materie, d. h. den Wellengleichungen, übereinstimmen. Führt man diese also in die Schweregleichungen wieder ein, wie es hier geschehen ist, so fallen aus den letzteren eben alle Glieder heraus. Das bedeutet selbstverständlich nichts anderes als ein Versagen der Schwerefeldgleichungen in ihrer üblichen Herleitung durch Variation des Wirkungsintegrals nach den Fundamentalkomponenten; mit anderen Worten, wir würden demnach in der Wahl der in das kugelsymmetrische System ein-

gehenden Fundamentalkomponenten g_{11} , g_{22} und g_{44} völlig frei sein, was natürlich einem Verzicht auf die Deutung der Schwereerscheinungen gleichkommt.

Aber ganz so trostlos liegt die Sache doch nicht; zunächst kann man davon absehen, in den Gleichungen der ersten Gruppe $r + 6t = 0$ zu setzen; dann sagen zwei von diesen Gleichungen aus, daß $\frac{\partial^2 \lg \psi_+ \psi_-}{\partial u \partial w}$ und $\frac{\partial^2 \lg \psi_+ \psi_-}{\partial v \partial z}$ verschwinden müssen (der ebenfalls mögliche Ansatz $Q = 0$ führt zu nichts). Dem kann durch die übliche Annahme der Wellenfunktionen als Produkte je einer Funktion von r , einer von t und einer der beiden Polarwinkel genügt werden. Zwar geht diese Annahme weiter als die beiden Feldgleichungen; immerhin erfährt sie durch diese wenigstens teilweise eine Begründung.

Wenn man also davon absieht, $r + 6t = 0$ zu setzen, was, wie ich nochmals betone, eine gewisse Willkür bedeutet, so laufen die beiden anderen Gleichungen der ersten Gruppe auf die gleiche Forderung hinaus:

$$\frac{\partial^2 \lg \Psi}{\partial u \partial v} + \frac{2}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial^2 \lg \Psi}{\partial z \partial w} \frac{\partial^2 \lg \gamma^2}{\partial u \partial v} = 0.$$

Diese vereinfacht sich noch, weil die Untersuchung des Dichteskalars gelehrt hatte, daß Ψ von den Polarwinkeln nicht abhängen dürfe; dann ergibt sich natürlich

$$\frac{\partial^2 \lg \Psi}{\partial u \partial v} = 0$$

oder $\Psi = e^{b(\varrho - \varrho_0)}$, wenn Ψ auch von τ nicht abhängt.

Die zweite Gruppe der durch die Variation nach den Fundamentalkomponenten erhaltenen Feldgleichungen ist dagegen nur lösbar, wenn entweder der Lagrange-Faktor q oder der Skalar Q oder beide zugleich verschwinden. Der Ansatz $Q = 0$ führt, wie schon gesagt, zu nichts, weil er nur in einer materiefreien Welt Minkowskis oder de Sitters erfüllt ist und keine Schwereerscheinungen zuläßt; so bleibt nur übrig, $q = 0$ zu setzen.

4. *Die Materie im kugelsymmetrischen Feld.* Das Ergebnis der sogenannten Schwerefeldgleichungen ist also überaus dürftig gewesen, und man mußte verzagen, eine Deutung der Schwereerscheinungen zu geben, wenn nicht neben den Feldgleichungen noch die Nebenbedingungen beständen, von denen zwar die meisten im kugelsymmetrischen System von selbst erfüllt sind, aber die beiden aus der Gleichung (4) abgeleiteten (4a) und (4b) nicht. Diese Gleichungen treten hier gewissermaßen als Retter in der Not auf; sie allein, die zuerst unbequem erschienen, ermöglichen es, das Problem der Materie weiter zu untersuchen.

Wenn wir sie nunmehr in das kugelsymmetrische Feld umrechnen wollen, ist es zweckmäßig, sie in ihrer ursprünglichen Gestalt (4) zu verwenden; dann erhält man für $\mathfrak{s} = +\frac{1}{2}$:

$$\frac{\Psi_+}{\Psi_- \gamma} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{\Psi_-}{\Psi_+ \gamma} \frac{\partial \lg \Psi_-}{\partial v} \right) + \frac{\Psi_+}{\Psi_- \cos \varphi} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\Psi_-}{\Psi_+ \cos \varphi} \frac{\partial \lg \Psi_-}{\partial w} \right) = 0 \quad (23a)$$

und für $\mathfrak{s} = -\frac{1}{2}$:

$$\frac{\Psi_-}{\Psi_+ \gamma} \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\Psi_+}{\Psi_- \gamma} \frac{\partial \lg \Psi_+}{\partial u} \right) + \frac{\Psi_-}{\Psi_+ \cos \varphi} \frac{\partial}{\partial w} \left(\frac{\Psi_+}{\Psi_- \cos \varphi} \frac{\partial \lg \Psi_+}{\partial z} \right) = 0. \quad (23b)$$

Durch die Zerlegung der Wellenfunktionen Ψ_{\pm} in $Y_{\pm}(u, v) \cdot Z_{\pm}(z, w)$ erhalten diese Gleichungen die Gestalt

$$k_- = -\frac{Y_+}{Y_- \gamma} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{Y_-}{Y_+ \gamma} \frac{\partial \lg Y_-}{\partial v} \right) = \frac{Z_+}{Z_- \cos \varphi} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{Z_-}{Z_+ \cos \varphi} \frac{\partial \lg Z_-}{\partial w} \right) \quad (24a)$$

und

$$k_+ = -\frac{Y_-}{Y_+ \gamma} \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{Y_+}{Y_- \gamma} \frac{\partial \lg Y_+}{\partial u} \right) = \frac{Z_-}{Z_+ \cos \varphi} \frac{\partial}{\partial w} \left(\frac{Z_+}{Z_- \cos \varphi} \frac{\partial \lg Z_+}{\partial z} \right). \quad (24b)$$

Jetzt sind genügend Gleichungen gegeben, um aus ihnen [(20), (21) und (24a, b)] die Funktionen Z_{\pm} und die dabei auftretenden Konstanten a und k_{\pm} zu berechnen. Dabei ist zunächst der Fall (A) herauszuheben, in dem die Konstante der Gleichung (21) $a = 0$ ist; dann wird entweder Z_+ eine Funktion von w oder Z_- eine Funktion von z allein:

$$Z_+ = \mathfrak{B} \left(e^w = e^{+i\vartheta} \sqrt{\frac{1 + \sin \varphi}{1 - \sin \varphi}} \right), \quad Z_- = \frac{\cos \varphi}{\mathfrak{B}} \quad (A I)$$

oder

$$Z_- = 3 \left(e^z = e^{-i\vartheta} \sqrt{\frac{1 + \sin \varphi}{1 - \sin \varphi}} \right), \quad Z_+ = \frac{\cos \varphi}{3}. \quad (A II)$$

Im allgemeinen Falle erhält man dagegen die Gleichungen (B), in denen k eine ganze Zahl ist:

$$\left. \begin{aligned} Z_+ &= e^{\mp \frac{ik}{2} \vartheta} \left(\frac{1 + \sin \varphi}{1 - \sin \varphi} \right)^{\mp \frac{1}{4}} \cdot \cos^{\frac{1-k}{2}} \varphi, \\ Z_- &= e^{\pm \frac{ik}{2} \vartheta} \left(\frac{1 + \sin \varphi}{1 - \sin \varphi} \right)^{\pm \frac{1}{4}} \cdot \cos^{\frac{1+k}{2}} \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (B)$$

Aus k berechnen sich die oben genannten Konstanten nach den Gleichungen

$$k_+ = -\frac{1}{8} k (k - 1); \quad (25a)$$

$$k_- = -\frac{1}{8} k (k + 1); \quad (25b)$$

$$a = -\frac{1}{16} (k + 1) (k - 1). \quad (25c)$$

In dem allgemeinen Falle (B), in dem die Konstante a nicht von vornherein gleich Null gesetzt war, stellt sich doch dieser Wert, wie man sieht, wieder ein, für $k = \pm 1$. Trotzdem ist dieser Unterfall von (B) nicht dasselbe wie (A), da in (A) die willkürlichen Funktionen von w und z auftreten, die im Falle (B) ganz bestimmte Gestalt annehmen. Man kann sie im Falle (A) insbesondere gleich 1 setzen, um Unabhängigkeit von Θ zu erreichen. Das ist im Falle (B) für $k = \pm 1$ nicht möglich; wohl geht es aber für $k = 0$, wobei die Z-Funktionen

$$Z_+ = \sqrt{1 \mp \sin \varphi} \quad \text{und} \quad Z_- = \sqrt{1 \pm \sin \varphi}$$

herauskommen.

Auch darin unterscheiden sich die Fälle (A) und (B), daß für (A) die Werte der Konstanten festliegen: a und eines der beiden $k_{\pm} = 0$, das andere $= -\frac{1}{4}$, während sie für (B) von dem Parameter k abhängen und nur durch Eindeutigkeits- oder Endlichkeitsbedingungen festgelegt werden können. Im folgenden sollen nur die beiden Unterfälle von (A) und (B) weiter behandelt werden, in denen die Wellenfunktionen von Θ unabhängig sind; dann herrscht wenigstens Rotationssymmetrie in bezug auf sie.

Eine vollständige Lösung kann natürlich erst gegeben sein, wenn es gelingt, auch die von u, v abhängigen Faktoren Y_{\pm} der Wellenfunktionen und insbesondere die Komponenten γ_1 und γ_2 des Fundamentaltensors zu bestimmen, die ja auch nur von u, v abhängen. Es wären also nun die Gleichungen

$$\frac{Y_+}{Y_- \gamma} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{Y_-}{Y_+ \gamma} \frac{\partial \lg Y_-}{\partial v} \right) = -k_-, \quad \frac{Y_-}{Y_+ \gamma} \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{Y_+}{Y_- \gamma} \frac{\partial \lg Y_+}{\partial u} \right) = -k_+ \quad (24a, b)$$

zu lösen, in denen die k für den Fall (A) die Werte 0, $-\frac{1}{4}$ und für den Fall (B), soweit wir ihn betrachten wollen, die Werte 0, 0 annehmen.

Wir müssen aber sofort bemerken, daß diese Gleichungen wegen ihrer Eichinvarianz das Problem auch nicht völlig lösen können; das erkennt man daran, daß in ihnen nur das Verhältnis $\gamma_1 : \gamma_2 = \gamma^2$ der Fundamentalkomponenten vorkommt, und wir müssen zufrieden sein, wenn wir aus ihnen durch Elimination der Wellenfunktion eine Beziehung zwischen γ und den Koordinaten finden können, aus der nach Ergänzung durch eine passende Eichvorschrift Ausdrücke für die einzelnen Fundamentalkomponenten abgeleitet werden können, die das Schwerfeld richtig beschreiben.

Zunächst müssen wir darüber klar sein, wie wir den Übergang vom u, v -System zu dem der ϱ, τ vollziehen, der in unendlich vielfacher Weise

möglich ist, da die Koordinaten u, v auch durch beliebige Funktionen U, V ihrer selbst ersetzt werden können und ϱ, τ durch Gleichungen von der Form

$$2 P_{(\varrho)} = U_{(u)} + V_{(v)}, \quad 2 c T_{(\tau)} = U_{(u)} - V_{(v)}$$

bestimmt werden. Man kann die Wahl so einrichten, daß eine beliebig vorgegebene Funktion unabhängig von einer der beiden Koordinaten wird; wenigstens geht das in einem gewissen Bereich. So kann man z. B. $Y_+ Y_-$ oder γ von τ einfach dadurch unabhängig machen, daß man festsetzt, ϱ sei eine Funktion von $Y_+ Y_-$ oder von γ ; dadurch ist dann auch τ soweit bestimmt, daß es nur durch eine Funktion seiner selbst ersetzt werden kann.

Wir wollen nun annehmen, was keineswegs notwendig, aber am einfachsten ist, daß beiden Forderungen zugleich genügt werden kann, $Y_+ Y_-$ und γ gleichzeitig nur von ϱ abhängen zu lassen. Dann wird, wie schon gesagt,

$$\Psi = e^{b(\varrho - \varrho_0)} \quad (26)$$

und nach Gleichung (22)

$$c = -\frac{4\pi a}{c} [e^{b(\varrho_2 - \varrho_0)} - e^{b(\varrho_1 - \varrho_0)}]. \quad (27)$$

Dagegen soll τ in Y_+ und Y_- getrennt auftreten, aber nur in einer Exponentialfunktion, was wiederum eine willkürliche Annahme ist, sich aber mit der Wellennatur der durch diese Funktionen zu beschreibenden Größen am besten verträgt.

Es sei also

$$Y_+ = y_+(\varrho) \cdot e^{iav} = y_+(\varrho) \cdot e^{ia(\varrho - c\tau)}$$

und

$$Y_- = y_-(\varrho) \cdot e^{iau} = y_-(\varrho) \cdot e^{ia(\varrho + c\tau)};$$

schreibt man dann die Gleichungen (24a, b) auf die y_{\pm} um, so erhält man

$$\frac{y_+ \cdot e^{-2ia\varrho}}{y_- \gamma} \frac{d}{d\varrho} \left[\frac{y_- \cdot e^{2ia\varrho}}{y_+ \gamma} \frac{d \lg y_-}{d\varrho} \right] = -4k_- \quad (28a)$$

und entsprechend

$$\frac{y_- \cdot e^{-2ia\varrho}}{y_+ \gamma} \frac{d}{d\varrho} \left[\frac{y_+ \cdot e^{2ia\varrho}}{y_- \gamma} \frac{d \lg y_+}{d\varrho} \right] = -4k_+. \quad (28b)$$

5. Die elementaren Schwerefelder. Diese Differentialgleichungen sind nun zu lösen, wobei die beiden Fälle (A) und (B) für die Wahl der Konstanten k_+ und k_- zu unterscheiden sind, von denen im vorigen Abschnitt die Rede war. Es ist nicht nötig, die beiden Unterfälle (A I) und (A II) getrennt zu behandeln, da der eine in den anderen durch Vertauschung der Indizes $+$ und $-$ übergeht; es sei also für den in diesem Abschnitt zu behandelnden Fall (A) $k_+ = -\frac{1}{4}$ und $k_- = 0$ gesetzt.

Dann lassen sich die Gleichungen (28a, b) integrieren, wenn noch die Konstante $a = 0$ gesetzt wird, wodurch allerdings die Wellennatur der Größen Y_{\pm} verlorengeht. Da aber diese Lösung zu einem bemerkenswerten und in gewissem Maße befriedigenden Ergebnis führt, soll im folgenden dieser Sonderfall weiter untersucht werden.

Die Lösung wird am einfachsten, wenn die Konstante b der Gleichung

$$\Psi = e^{b(\varrho - \varrho_0)} = \frac{y_+ y_-}{\gamma} \quad (26)$$

auch gleich Null angenommen wird. Dadurch tritt kaum eine Beschränkung der Allgemeinheit ein, weil durch die Substitutionen

$$\bar{\gamma} = \gamma e^{b(\varrho - \varrho_0)} \quad \text{und} \quad d\bar{\varrho} = e^{-b(\varrho - \varrho_0)} d\varrho$$

der allgemeine Fall auf diesen vereinfachten zurückgeführt werden kann. Nach Elimination von y_{\pm} erhält man dann eine Gleichung zwischen ϱ und γ allein:

$$\frac{d^2 \lg \gamma}{d\varrho^2} = \gamma^2 \left\{ 3 + 4A + 2 \lg \left[\left(B + b_- \frac{d \lg \gamma}{d\varrho} \right) \pm \sqrt{\left(B + b_- \frac{d \lg \gamma}{d\varrho} \right)^2 - 4b_-^2 \gamma^2} \right] \right\} \quad (29)$$

mit den Integrationskonstanten b_- , A und B .

Es ist nun zu untersuchen, ob diese Differentialgleichung angenähert mit der zusammenfällt, die man bei der Umrechnung der Schwarzschild'schen Lösung für das Einkörperproblem auf die Veränderlichen γ und ϱ erhält. Diese Lösung ist durch das LEQ.

$$ds^2 = \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)^{-1} dr^2 + r^2 (d\varphi^2 + \cos^2 \varphi d\Theta^2) - c^2 \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) dt^2$$

gegeben und führt auf die Gleichung

$$\frac{d^2 \lg \gamma}{d\varrho^2} = \gamma^2 \left(1 - \frac{3\alpha}{r}\right),$$

die wegen der Kleinheit von α , wenigstens für $r \gg \alpha$, durch

$$\frac{d^2 \lg \gamma}{d\varrho^2} \sim \gamma^2 (1 - 3\alpha\gamma)$$

ersetzt werden kann. Durch Vergleich mit Gleichung (29) erhält man

$$2A + \lg(2B) = -1 \quad (30a)$$

und

$$\pm \frac{2b_-}{B} = 3\alpha. \quad (30b)$$

Dann lassen sich ϱ und γ durch einen Parameter ζ ausdrücken, der mit der Funktion y_- nach folgender Gleichung zusammenhängt:

$$y_- = \sqrt{2B} \left(1 - \frac{3\alpha}{4\zeta} \right),$$

und man erhält:

$$\begin{aligned} \varrho &= \int \frac{d\zeta}{\left(1 - \frac{3\alpha}{4\zeta} \right) \left(1 - \frac{\alpha}{4\zeta} - \frac{3\alpha^2}{64\zeta^2} - \frac{9\alpha^3}{640\zeta^3} - \frac{27\alpha^4}{5120\zeta^4} \dots \right)} \quad (31) \\ \gamma &= \frac{1}{\zeta} \left(1 - \frac{3\alpha}{4\zeta} \right) \sqrt{1 - \frac{\alpha}{4\zeta} - \frac{3\alpha^2}{64\zeta^2} - \frac{9\alpha^3}{640\zeta^3} - \frac{27\alpha^4}{5120\zeta^4} \dots}. \end{aligned}$$

Will man aus diesen Gleichungen die Beziehungen zwischen den Fundamentalkomponenten $g_{\mu\nu}$ und dem Radiusvektor r herleiten, so muß man, wie schon gesagt, noch eine Eichung einführen. Geschieht diese in der Art, daß der Parameter ζ mit r nach der Gleichung zusammenhängt, deren Koeffizienten beliebig sind:

$$\frac{1}{\zeta} = \frac{1}{r} + \frac{\beta}{r^2} + \frac{\varepsilon}{r^3} + \dots,$$

dann ergeben sich die Fundamentalkomponenten, wenn noch r als $\sqrt{g_{22}}$ definiert wird, aus

$$g_{44} = 1 + \frac{8\beta - 7\alpha}{4r} + \frac{64\beta^2 - 336\alpha\beta + 57\alpha^2 + 128\varepsilon}{64r^2} \dots$$

und

$$g_{11} \cdot g_{44} = 1 + \frac{8\beta - 3\alpha}{2r} + \frac{64\beta^2 - 120\alpha\beta + 9\alpha^2 + 96\varepsilon}{16r^2} \dots$$

Aus diesen Reihenentwicklungen folgt in erster Annäherung, daß in dem durch diese Fundamentalkomponenten beschriebenen Feld eine Newtonsche Anziehung herrscht, wie sie der durch die Gleichung

$$\frac{2\kappa M}{c^2} = \frac{8\pi^2 a^3}{c^2 T^2} = \frac{7\alpha - 8\beta}{4} \quad (32)$$

bestimmten Masse M entspricht. Dabei ist κ die Newtonsche Gravitationskonstante, a die große Halbachse der Bahn und T die Umlaufszeit. Hierdurch wird die Rotverschiebung der Spektrallinien in dem von Einstein geforderten Maß bestimmt. Dagegen kommen die Lichtstrahlkrümmung δ und die Perihelverschiebung P etwas anders heraus, nämlich nach den folgenden Gleichungen:

$$\delta = \frac{2\alpha}{r} \quad \text{und} \quad P = \frac{c^2 T^2}{8\pi a^4 (1 - e^2)} \cdot \frac{1}{32} (153\alpha^2 - 16\alpha\beta + 64\beta^2 - 128\varepsilon)^{1/2}.$$

¹⁾ Vgl. hierzu meine Arbeiten: Ann. d. Phys. (IV) 64, 577, 1921 und Verh. d. Math. Ges. 42, 132, 1933.

Zwischen den drei zur Verfügung stehenden Konstanten α , β und ϵ besteht nur die Gleichung (32), so daß noch in zweifacher Weise über sie verfügt werden kann. Natürlich kann durch passende Wahl jede beliebige Abweichung von den Einsteinschen Werten für δ und P erreicht werden, insbesondere auch, daß δ größer und P kleiner als bei Einstein wird, wie es dem Anschein nach die neueren Beobachtungen verlangen.

Es ist natürlich mißlich, eine Theorie so unbestimmt zu gestalten, daß sie sich jedem Effekt anpassen kann; es kommt eben darauf an, eine begründete Eichvorschrift zu finden. Die übliche Weise, auf konstante Krümmung R der vierdimensionalen Raumzeitmannigfaltigkeit zu eichen, stößt auf Schwierigkeiten, da in der nach fallenden Potenzen von r fortschreitenden Reihe für R ein Koeffizient unbestimmt bleibt, wenn R verschwindet. Vielleicht gelingt es aber, durch passende Wahl eines von 0 verschiedenen konstanten Wertes für R (Eigenwertes?) zu einer völlig befriedigenden Lösung des Schwereproblems zu kommen.

Jedenfalls ist schon soviel ersichtlich, daß die das Verhalten der Materie bestimmenden Gleichungen (24) oder (28) im Falle (A) zu einer Lösung führen, die das Newtonsche Schweregesetz enthält und auf Effekte hinweist, die mit den Einsteinschen vergleichbar sind. Der Fall (A) führt also auf Körper, mit denen ein Schwerefeld von ähnlicher Art wie das Einstein-Schwarzschildsche verbunden ist. Wir haben zwar hier nur die Lösung für $b = 0$ durchgeführt, d. h. für Teilchen, deren umgebendes Feld keine Ladung trägt; die Lösung kann aber, wie schon gesagt, auf den allgemeineren Fall leicht erweitert werden. Das wäre aber wohl nur nötig, wenn man das Schwerefeld eines Atomkerns innerhalb seiner Elektronenhülle berechnen wollte; außerhalb derselben verhält sich das neutrale Atom wie es oben durchgerechnet ist. Im makroskopischen Falle, wenn also die Masse M kein Elementarteilchen, sondern ein großer Körper, etwa von Weltkörpergröße ist, spielt die Ladung neben der Masse keine Rolle.

Weil die hier gegebene Lösung des Falles (A) unter Annahme des Wertes $a = 0$ gefunden wurde, scheint die Wellennatur der Materie für die Gravitation ausgeschaltet werden zu müssen.

6. *Die gravitationslosen Elementarfelder.* Zu einer ganz andersartigen Lösung führt der Fall (B), in dem $k_+ = k_- = 0$ ist; dann erhält man nämlich

$$\gamma = \pm \frac{4AB\sqrt{b_+b_-}e^{-(b-2ia)\varrho+b\varrho_0}}{e^{\frac{4ABb_+b_-}{b}(e^{-b\varrho_0}-e^{-b\varrho})} - e^{\frac{4ABb_+b_-}{b}(e^{-b\varrho_0}-e^{-b\varrho})}} \quad (33)$$

mit den Integrationskonstanten A , B , b_+ und b_- .

Ein solcher Zusammenhang zwischen γ und ϱ kann niemals in einem Gravitationsfelde bestehen; für die Größen

$$\bar{\gamma} = 2 \sqrt{b_+ b_-} \cdot e^{(b-2ia)\varrho - b\varrho_0} \cdot \gamma \quad \text{und} \quad d\bar{\varrho} = e^{-b(\varrho - \varrho_0)} d\varrho$$

ergibt sich nämlich dieselbe Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \lg \bar{\gamma}}{d\bar{\varrho}^2} = \bar{\gamma}^2,$$

wie sie aus dem Ansatz $Q = 0$ für γ und ϱ folgt; denn

$$Q = \frac{2}{\gamma_1} \left[\gamma^2 - \frac{d^2 \lg \gamma}{d\varrho^2} \right].$$

Der Vergleich mit der Schwarzschild-Gleichung

$$\frac{d^2 \lg \gamma}{d\varrho^2} = \gamma^2 \left(1 - \frac{3\alpha}{r} \right)$$

zeigt sofort, daß $\alpha = 0$ zu setzen ist, daß also die Gravitation verschwindet. Die Umrechnung von $\bar{\gamma}$ und $\bar{\varrho}$ auf γ und ϱ ändert daran nichts. Wir haben es also im Falle (B) mit Materieteilchen zu tun, denen die Fähigkeit abgeht, ein Gravitationsfeld zu erzeugen.

Dagegen haben sie eine andere merkwürdige Eigenschaft, die uns von den Elektronen gut bekannt ist. Um das am einfachsten zu zeigen, nehme ich an, daß eine der beiden Konstanten A oder B ebenso wie ϱ_0 verschwinden soll. Die letztere Annahme verändert ja nur den Nullpunkt, von dem aus ϱ zu messen ist, bedeutet also keine Beschränkung der Allgemeinheit; das ist zwar in bezug auf die erste Annahme in gewissem Maße der Fall, doch können die in folgendem erhaltenen Ergebnisse leicht auf den allgemeinen Fall umgerechnet werden. Für $AB = 0$ und $\varrho_0 = 0$ und bei Annahme der Eichung

$$\gamma_2 = \left(\frac{1 - e^{-b\varrho}}{b} \right)^2 \cdot e^{2(b-ia)\varrho} = r^2 \cdot e^{-2ia\varrho}$$

wird das LEQ.

$$ds^2 = e^{2ia\varrho} (d\varrho^2 - c^2 d\tau^2) + e^{-2ia\varrho} \cdot r^2 (d\varphi^2 + \cos^2 \varphi d\Theta^2).$$

Damit kommt aber ein eigentümlicher Zug in die durch dies LEQ. bestimmte Metrik. Es gibt danach eine kleinste Länge, nämlich die Periode der Exponentialfunktion $\exp(\pm ia\varrho)$, d. h. $\lambda = 2\pi/a$, deren Vielfache die praktisch allein durchführbaren Längenmessungen ergeben. Denn, wenn ϱ sich um ein solches Vielfaches verändert, nehmen die Quadrat-

wurzeln aus den Fundamentalkomponenten, die in die Messungen der Längen und Zeitspannen eingehen:

$$\int e^{ia\varrho} d\varrho, \int e^{ia\varrho} d\tau, \int e^{-ia\varrho} r d\varphi \text{ usw.},$$

dieselben Werte wieder an, die reell und positiv gemacht werden können, weil die Wahl der (vorhin weggelassenen) zu ϱ hinzuzufügenden Konstanten ϱ_0 völlig frei steht. Bei solchen Messungen und nur bei ihnen verhält sich die Metrik so, als ob die komplexen Exponentialfaktoren in den Fundamentalkomponenten fehlten; darum sind sie und nur sie ausführbar.

Das Auftreten dieser komplexen Faktoren ist auch der Grund, weshalb in den Wellengleichungen ein Massenglied auftritt. Dies scheint in dem ursprünglichen Ansatz (1) zu fehlen:

$$D_{\pm}(\psi_{\pm}) \equiv \text{Div Grad } \psi_{\pm} + \frac{i}{2}(f \pm q) \text{ Grad } \psi_{\pm} \\ + \psi_{\pm} \left[\frac{i}{4} \text{Div}(f \pm q) - \frac{1}{16}(f \pm q)_{iv}^2 - \left(\frac{R}{6} + \frac{Q}{12} \right) + \frac{1}{4} V_{\frac{1}{2}}^2 (f_{\lambda i}^2 \pm f f^*) \right] = 0. \quad (1)$$

Dem Differentialausdruck D_{\pm} kann man auch die Form

$$D_{\pm}(\psi_{\pm}) \equiv \text{Div Grad } \psi_{\pm} + \frac{i}{2}(f \pm q) \text{ Grad } \psi_{\pm} \\ + \psi_{\pm} \left[\frac{i}{4} \text{Div}(f \pm q) - \frac{1}{16}(f \pm q)_{iv}^2 - \frac{R - Q}{6} \pm \frac{1}{8} h^{\lambda\lambda} (f_{\lambda i} \pm q_{\lambda i}) \right]$$

geben, und bei den hier geltenden Werten für die Fundamentalkomponenten erhält man

$$\frac{R - Q}{6} = e^{-2ia\varrho} \left[a^2 + \frac{b(2ia - b)}{1 - e^{-b\varrho}} \right].$$

Wendet man hierauf wieder den Grundsatz an, daß nur Messungen ganzer Vielfacher der Länge $\lambda = 2\pi/a$ für die Größe ϱ möglich sind, so kann man das Exponentialglied wieder weglassen und erhält

$$\frac{R - Q}{6} = a^2 + \frac{b(2ia - b)}{1 - e^{-b\varrho}} = a^2 + \frac{(2ia - b)(1 + br)}{r};$$

dies geht in $a^2 + \frac{2ia}{r}$ im Grenzfall $b = 0$ über, für den nach Gleichung (22) im Feld keine Ladung vorhanden ist, die sich in diesem Falle in den Feldsaum zurückzieht.

Ersetzt man noch $f \pm q$ durch $-\frac{8\pi\varepsilon}{hc} q$ und nimmt die Konstante a ihrer Definition gemäß aus dem in den Wellenfunktionen auftretenden Exponentialfaktor $e^{\pm iact} = e^{\pm 2\pi i vt}$ zu

$$a = \pm \frac{2\pi v}{c} = \pm \frac{2\pi E}{hc} = \pm \frac{2\pi mc}{h}$$

an, so ergeben sich die Wellengleichungen

$$D_{\pm}(\psi_{\pm}) \equiv \text{Div Grad } \psi_{\pm} - \frac{4\pi i \varepsilon}{hc} (\varphi \cdot \text{Grad } \psi_{\pm}) - \psi_{\pm} \left[\frac{2\pi i \varepsilon}{hc} \text{Div } \varphi + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} (\varepsilon^2 \varphi^2 + m^2 c^4) - \frac{1 + br}{r} \left(b \mp \frac{4\pi i mc}{h} \right) \pm \frac{\pi \varepsilon}{hc} h^{\kappa\lambda} \varphi_{\kappa\lambda} \right] = 0. \quad (34)$$

Auf diese Weise kommt in die Wellengleichungen das richtige Massenglied hinein, außerdem die Aufspaltungsglieder $\mp \frac{4\pi i mc}{hr} \psi_{\pm}$ und $\mp \frac{\pi \varepsilon}{hc} h^{\kappa\lambda} \varphi_{\kappa\lambda} \psi_{\pm}$. Die fremd anmutenden Glieder, die b enthalten, verschwinden, wenn b gegen 0 geht, d. h. die Ladung aus dem Feld sich in dessen Saum zurückzieht.

Jedenfalls läßt die Theorie die Hauptzüge der Wellengleichungen richtig erkennen; das ihren Gleichungen ursprünglich scheinbar fehlende Massenglied hat sich im richtigen Betrage eingestellt, und es ist eine im Rahmen der trivialen Arithmetik und der vierdimensionalen Weltgeometrie bleibende mathematische Darstellung für die Ununterscheidbarkeit der Elektronenwellenlänge bei den Längenmessungen gefunden.

Zusammenfassung. Das Ergebnis der Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß sich auf den in der Einleitung genannten Grundgedanken eine Theorie der Materie aufbauen läßt, die zu zwei völlig verschiedenen Arten von Materieteilchen führt:

Die erste Gruppe läßt sich nicht durch Wellen darstellen, erzeugt aber Schwerefelder.

Die zweite Gruppe zeigt alle Eigenschaften der Wellenmaterie, aber Gravitationsfelder können mit den Teilchen dieser Gruppe nicht verbunden sein.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Wien.)

Der Verdampfungskoeffizient des Wassers und zwei Verfahren zu seiner Bestimmung.

Von Heinrich Mache.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1937.)

Es wird der „Verdampfungskoeffizient“ (V. K.) des Wassers in der Nähe des normalen Siedepunktes nach zwei Verfahren erhalten. Bei dem ersten wird das Wasser überhitzt, die Temperatur in der *Oberfläche* mittels Thermoelementes gemessen und die Menge des hier ausschließlich von der Oberfläche abgedampften Wassers durch Kondensation und Wägung ermittelt. Das zweite Verfahren knüpft an frühere Versuche Winkelmanns und des Verfassers an, indem die Abweichungen vom Stefanschen Gesetz der Verdampfungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus Röhren zur Ermittlung des V. K. benutzt werden. Die Deutung dieser Abweichungen aus einer Temperaturenniedrigung der verdampfenden Flüssigkeitsoberfläche wird für die bei diesen Versuchen bestehenden Verhältnisse entkräftet. Je nach dem Gase, in welches das Wasser verdampft, werden Werte des V. K. zwischen etwa 2 und $10 \cdot 10^{-6}$ cm/sec erhalten. Um soviel sinkt also der Wasserspiegel, wenn in der unmittelbar anliegenden Gas- oder Dampfschicht der Dampfdruck um 1 mm Hg unter dem Sättigungsdruck liegt.

Eine Frage, die wohl mehr Interesse verdient, als ihr bisher von seiten der Physik zuteil geworden ist, betrifft die Geschwindigkeit, mit der eine Flüssigkeit in einen Raum verdunstet, der mit ihrem Dampf oder auch noch mit einem Gas gefüllt ist; oder, um die Frage gleich ganz konkret zu fassen:

Wie groß ist die in cm/sec gemessene Geschwindigkeit, mit der ein Wasserspiegel durch Verdunstung sinkt, wenn an seiner Oberfläche eine bestimmte Temperatur herrscht, in dem ihr anliegenden Raum jedoch der Dampfdruck beständig um 1 mm Hg unter demjenigen Wert liegt, der der Temperatur der Wasseroberfläche als Sättigungsdruck zugehört?

Indem wir die kritische Besprechung einer anderen, vom Verfasser schon vor längerer Zeit entwickelten Methode¹⁾ zur Beantwortung dieser Frage dem zweiten Teil dieser Mitteilung vorbehalten, soll zunächst ein Verfahren geschildert werden, das in einfachster Weise eine allerdings nur beiläufige Bestimmung dieser schon damals als Verdampfungskoeffizient (V. K.) bezeichneten Größe zuläßt. Es beruht auf der Möglichkeit, Wasser in einem sorgfältig gereinigten Glasgefäß um einige Grade über den dem Luftdruck entsprechenden Siedepunkt zu erhitzen, ohne daß sich an der

¹⁾ „Über die Verdunstungsgeschwindigkeit des Wassers in Wasserstoff und Luft“. Wien. Ber. **119**, 1399, 1910.

Wand oder im Wasser selbst Dampfblasen bilden. Die Verdampfung erfolgt dann ausschließlich als Verdunstung aus der Oberfläche des Wassers und bei einem Überdruck, der als Differenz aus der der Temperatur der Wasseroberfläche zugehörigen Sättigungsspannung und dem Luftdruck berechnet werden kann. Gleichzeitig wird die abgedampfte Wassermenge kondensiert und ihr Volumen durch Wägung ermittelt. Aus beiden Größen erhält man den V. K. des Wassers in Wasserdampf.

Die Versuchsanordnung erhält aus der nebenstehenden Skizze. Auf einer durchlochten Heizplatte steht das Verdampfungsgefäß aus Duraxglas, das bis auf einen Spalt, durch den man das Ausbleiben einer jeden Blasenbildung zu kontrollieren hat, in Wolle eingepackt ist. In die Wasseroberfläche taucht von oben (29, bei späteren Versuchen 36 mm tief) eine Glocke G von 65 mm Durchmesser aus näher nicht bestimmtem Thüringer Glas, die in ein Glasrohr übergeht, das dazu dient, einerseits die Glocke zu tragen und in der Vertikalen zu verstellen, andererseits die Drähte der beiden Thermoelemente T und T' aufzunehmen, mit denen die Temperatur der Wasseroberfläche und die des Dampfes gemessen wird. Die Lötperlen dieser Thermoelemente (Konstantan-Kupfer, Drahtdicke 0,08 mm) liegen in der Spitze von auf das dünnste ausgezogenen, vorn geschlossenen Glasröhrchen, die zuletzt waagerecht abgebogen sind, so daß das untere zur Messung der Temperatur der Wasseroberfläche bestimmte Thermoelement mit seinem Ende auf eine Länge von 15 mm gerade in die Wasseroberfläche zu liegen kommt. Diese Glasröhrchen enden in einem Schliffstück S , das durch eine Spiralfeder gehalten wird und die Glocke nach oben abschließt. So muß der unter der Glocke, also aus dem zentralen Teil

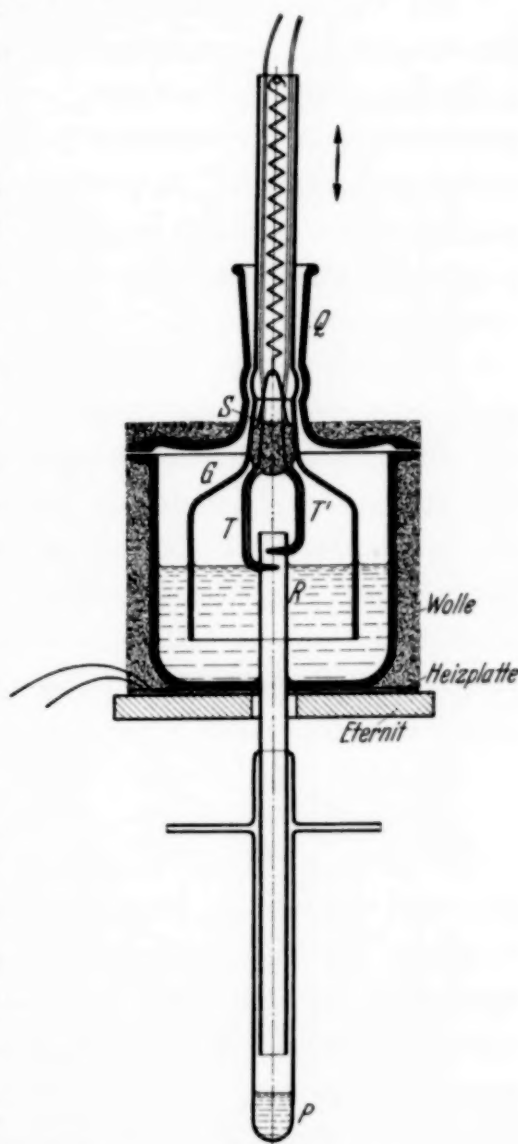


Fig. 1. Verdampfungsgefäß zu Bestimmung des V. K. durch Überhitzung.

der Flüssigkeitsoberfläche entwickelte Dampf durch das im Boden des Verdampfungsgefäßes eingeschmolzene 1 cm weite Glasrohr R abströmen, in dessen unterem Ende er kondensiert und in ein etwas weiteres, eisgekühltes Gläschen P abtropft, das dort übergeschoben werden kann. Zur Wägung wird P natürlich geschlossen.

Der von dem peripheren Teil der Flüssigkeitsoberfläche außerhalb der Glocke sich entwickelnde Dampf wird unter dem Deckel des Verdampfungsgefäßes aufgefangen, von wo er durch den Schlot Q entweicht. Dieser Schlot umgibt mit etwa 2 mm Spielraum das Glasrohr, von dem die Glocke getragen wird. So wird jede Kondensation in der Glocke verhindert und der Draht der Thermoelemente in genügender Länge auf einer Temperatur gehalten, die den zu messenden gleich oder von ihnen nur wenig verschieden ist.

Natürlich mußte vor Beginn jeder Meßreihe der stationäre Zustand abgewartet werden, was ungefähr zwei Stunden in Anspruch nahm; ja die unten mitgeteilten Messungen wurden sogar erst vier Stunden nach Einschalten des Heizstromes begonnen. In diesem stationären Zustand ist die Überhitzung in den tieferen Schichten weit größer, als in der durch Verdunstung gekühlten Oberfläche, wie das die folgende kleine Tabelle beweist. In ihr sind für einen bestimmten Fall die Übertemperaturen $\Delta \theta$ verzeichnet, die beobachtet wurden, wenn man ein solches Thermoelement in verschiedene Tiefen z unter den Wasserspiegel brachte.

z in cm:	0	0,04	0,08	0,25	0,45	0,7	1,2	2,0
$\Delta \theta$ in °C:	1,67	1,94	3,02	4,87	4,96	5,01	5,11	5,23

Doch ist die Temperatur in der Oberfläche selbst hinreichend bestimmt und wird auf wenige Prozent gleichgemessen, ob nun das waagerechte Ende des das Thermoelement enthaltenden Röhrchens ganz in der Oberfläche liegt, oder ob es aus ihr heraussteht, so lange es nur durch Adhäsion noch voll benetzt wird. Allerdings ist ihr Wert ständigen, raschen Schwankungen ausgesetzt. Um dem zu begegnen, wurde das die Oberflächen-temperatur messende Thermoelement ständig am Kompensationsapparat beobachtet und das Zeitmittel der Temperatur über das Intervall gebildet, für welches das verdampfte Wasservolumen durch Wägung bestimmt worden war. Schließlich sei noch erwähnt, daß man sich davon überzeigte, daß die ohne Überhitzung, also nur durch Diffusion in P sich ansammelnde Wassermenge so klein blieb, daß sie vernachlässigt werden konnte.

Die folgende Zusammenstellung enthält die gefundenen Werte K des Verdampfkoeffizienten von Wasser in Wasserdampf. Hierzu sind weiter angegeben, die angewendete, als Zeitmittel in der Oberfläche ge-

gemessene Überhitzung $\Delta \vartheta$ und der ihr entsprechende Überdruck Δp , weiter der Barometerstand b und das in der Zeit t vom Wasserspiegel ($F = 31,7 \text{ cm}^2$) innerhalb der Glocke abgedampfte und kondensierte Flüssigkeitsvolumen V . Es ist also $K = \frac{V}{F \cdot t \cdot \Delta p}$.

Tabelle 1.

$\Delta \vartheta$ °C	b mm Hg	Δp mm Hg	t sec	V cm ³	$K \cdot 10^6$ cm/sec · mm Hg
0,86	746,2	23,2	1800	3,96	2,99
0,92	749,9	25,0	1800	5,22	3,66
0,95	749,3	25,9	1800	5,15	3,49
0,98	737,4	26,4	1440	4,22	3,50
1,07	741,4	28,8	1800	6,52	3,97
1,10	741,5	29,8	1800	6,84	4,02
1,17	740,1	31,7	1440	6,19	4,28
1,18	745,8	32,2	1800	7,52	4,09
1,21	745,8	32,9	1800	7,77	4,14
1,24	745,9	33,8	1800	8,32	4,31
1,32	746,4	36,2	1800	10,30	4,99
1,32	746,0	36,0	1800	10,68	5,20
1,33	740,3	36,0	1440	7,49	4,56
1,35	746,1	36,9	1800	11,08	5,26
1,35	740,2	36,5	1440	7,08	4,25
1,36	747,3	37,2	1800	9,31	4,39
1,42	747,6	38,7	1440	8,64	4,89
1,47	747,2	40,2	1800	10,60	4,62
1,48	744,3	40,5	1440	12,26	6,64
1,50	744,1	41,0	1440	9,31	4,97
1,51	744,8	41,3	1440	7,60	4,03
1,54	744,6	42,0	1440	9,60	5,01
1,54	744,4	42,0	1440	8,86	4,63
1,57	744,9	43,0	1440	9,40	4,79
1,61	745,6	44,1	1440	9,47	4,71
1,63	746,7	44,8	1440	10,40	5,09
1,69	745,4	46,4	1440	8,99	4,24
1,73	745,5	47,4	1440	9,04	4,18
1,79	742,3	49,1	1440	10,24	4,57
1,80	743,4	49,2	1440	11,07	4,93
1,80	742,2	49,1	1440	10,07	4,49
1,82	743,7	50,0	1440	10,96	4,80
1,84	743,3	50,4	1440	11,07	4,82
Mittel:					4,50

Überblickt man diese Zahlen, so fällt ein Ansteigen des V. K. mit zunehmender Überhitzung ins Auge. Doch möchten wir diesem Ergebnis keine weitere Bedeutung beilegen, da mit wachsender Überhitzung auch die Strömungen im Wasser zunehmen und das Thermoelement, wenn es auch möglichst in die Oberfläche gelegt wird, doch nicht die Temperatur der Oberfläche selbst, sondern nur die der obersten Flüssigkeitsschicht

mißt, also einen Mittelwert der Überhitzung, der zum Beispiel bei doppelter wahrer Übertemperatur der Oberfläche nicht auch doppelt so groß sein muß.

Hingegen wurde eine andere Erscheinung sichergestellt, die von einer Einwirkung des Glases auf die Oberflächenbeschaffenheit des Wasserspiegels herrühren könnte. Es zeigte sich nämlich, daß mit dem neu vom Glasbläser bezogenen, oder später mit ein und derselben Wasserfüllung lange erhitzten Apparat niedrigere Werte des V. K. erhalten werden, als mit dem lange gebrauchten Apparat bei frischer Füllung. Die in Tabelle 1 gegebenen Zahlen wurden fünf bis acht Wochen nach Inbetriebsetzung des Apparates gewonnen. In mit der Zeit zunehmendem Maße zeigte es sich aber, daß bei jeder über eine längere Zeit erstreckten Meßreihe, während welcher die Überhitzung ungefähr beibehalten wurde, die nach frischer Füllung beobachteten ersten Werte höher lagen als die später gewonnenen. Wir geben hierfür einige Beispiele. Hierbei bedeutet t_0 die Zeit in Minuten, die vom Anheizen des frisch gefüllten Apparates bis zum Beginn des Versuches verstrichen war.

Tabelle 2.

	t_0 min	$\Delta \vartheta$ °C	b mm Hg	Δp mm Hg	t sec	V cm ³	$K \cdot 10^6$ cm/sec mm Hg
I	185	1,47	744,1	40,0	1440	8,68	4,75
	215	1,56	744,2	42,6	1440	8,68	4,46
II	220	1,17	740,3	31,6	1440	6,93	4,81
	275	1,33	740,3	36,0	1440	7,49	4,56
	335	1,35	740,2	36,5	1440	7,08	4,25
III	120	1,22	745,4	33,2	1440	8,70	5,74
	230	1,48	744,7	40,4	1440	8,13	4,41

Man wird geneigt sein, diese Beobachtung dahin zu deuten, daß eine frische Wasserfläche durch aus dem Glase gelöste Substanzen verändert wird, daß aber bei oft wiederholtem und andauerndem Behandeln mit heißem Wasser nach und nach eine Erschöpfung des Glases an diesen löslichen Bestandteilen eintritt. Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Ein zweites Verfahren zur Ermittlung des V. K. ergibt sich aus den Abweichungen vom Stefanschen Gesetz¹⁾ über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus engen Röhren in eine dampffreie

¹⁾ Wien. Ber. 68, 385, 1874.

Atmosphäre. Hiernach ist im stationären Zustand die sekundlich durch den cm^2 des Rohrquerschnittes gehende Dampfmenge

$$\mu = \frac{\Delta}{h} \ln \frac{b}{b - p_0},$$

wo Δ den Diffusionskoeffizienten des Dampfes in das betreffende Gas bezeichnet, h den Abstand des tiefsten Punktes des Flüssigkeitsmeniskus von dem Rande der Röhre (Diffusionshöhe), b den Luftdruck und p_0 den Partialdruck des Dampfes, wie er unmittelbar über der Flüssigkeit tatsächlich vorhanden ist. Stefan selbst betrachtet den Druck p_0 als von h unabhängig, und zwar gleich dem Sättigungsdruck π des Dampfes bei der betreffenden Temperatur und verwendet die obige Gleichung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten Δ . Versteht man unter μ statt des Dampf volumens das bei der Versuchstemperatur gemessene Flüssigkeitsvolumen, das pro cm^2 Röhrenquerschnitt in der Sekunde abdampft, also unter $\tau = 1/\mu$ die Zahl der Sekunden, die es braucht, bis der Flüssigkeitsspiegel um 1 cm gesunken ist, so ist also nach Stefan diese Zeit

$$\tau = Bh,$$

d. h. sie ist der Diffusionshöhe einfach proportional. Trägt man τ als Abszisse und h als Ordinate auf, so werden die Beobachtungen durch die Gerade \overline{ON} (Fig. 2) dargestellt, die durch den Ursprung geht. Man erhält

$$\Delta = \frac{1}{B \ln \frac{b}{b - \pi}}.$$

Es hat nun aber schon Winkelmann¹⁾ gefunden, daß vor allem für Wasser diese einfache Proportionalität nicht genau erfüllt ist und Verfasser konnte l. c. zeigen, daß Winkelmanns und seine eigenen Beobachtungen wohl durch eine Gerade \overline{SM} dargestellt werden, aber durch eine Gerade, die nicht durch den Ursprung geht, sondern die Abszisse im Abstand $\overline{OS} = A$ schneidet. Es ergibt sich also eine lineare Abhängigkeit $\tau = A + Bh$, worin A ein Maß für die Größe der Abweichung vom Stefanschen Gesetz darstellt und $1/B = \text{tg } \alpha$ ist.

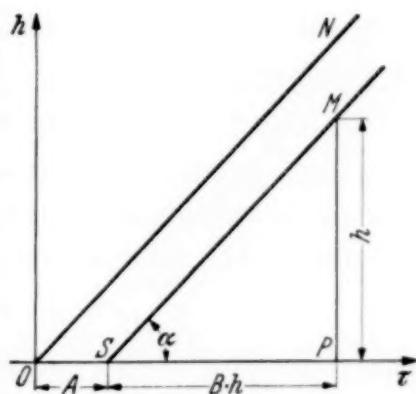


Fig. 2. Abhängigkeit der Zeit τ von der Diffusionshöhe.

¹⁾ Wied. Ann. **22**, 1 u. 152, 1884.

Diese lineare Abhängigkeit läßt sich nun aus einfachen Annahmen theoretisch begründen:

Für kleine h , also rasche Verdampfung, diffundiert der mit Sättigungsdruck aus der Flüssigkeit entweichende Dampf so rasch durch das Rohr in die darüber befindliche, ständig dampffrei gehaltene Atmosphäre, daß die Flüssigkeit nicht genug Dampf nachzuliefern vermag. Es stellt sich dann auf der Flüssigkeitsoberfläche ein Druck $p_0 < \pi$ ein und als Grenzbedingung, die im stationären Zustand dort erfüllt sein muß, erscheint jetzt nicht mehr $p_0 = \pi$, sondern die Gleichheit der aus der Flüssigkeit entwickelten und der durch Diffusion fortgeführten Dampfmenge.

Die durch Diffusion im Rohr fortgeführte Dampfmenge gibt die oben für μ angeschriebene Stefansche Formel. Um auch die aus der Flüssigkeit entwickelte Dampfmenge oder das aus ihr abgedampfte Flüssigkeitsvolumen auszudrücken, schreiben wir

$$\mu = K (\pi - p_0).$$

Hierin bedeutet K den für kleine Werte der Differenz $\pi - p_0$ wieder als konstant betrachteten V. K. Es wird also angenommen, daß das abgedampfte Flüssigkeitsvolumen der Differenz aus dem Sättigungsdruck und dem tatsächlich an der Oberfläche vorhandenen Dampfdruck so lange einfach proportional ist, als $\pi - p_0 = \frac{\mu}{K}$ eine gegen π kleine Größe bleibt.

Wie l. c. gezeigt wurde, ergibt sich hieraus die aus den Versuchen festgestellte lineare Beziehung in der Form

$$\tau = BC + Bh,$$

wobei

$$C = \frac{A}{B} = \frac{\Delta}{K(b - \pi)}$$

ist. Daraus folgt nach Einsetzen des oben für Δ gegebenen Wertes:

$$\frac{1}{K} = A(b - \pi) \ln \frac{b}{b - \pi}.$$

Auf diese Weise läßt sich also der V. K. aus dem Abschnitt $\overline{OS} = A$, d. h. aus dem Korrektionsglied des Stefanschen Verdampfungsgesetzes, berechnen. Freilich ist, da kleine Werte von h aus später zu erörternden Gründen vermieden werden müssen, Bh immer wesentlich größer als A , so daß K nur mit geringer Genauigkeit — wenn auch immerhin genauer als der bloßen Größenordnung nach — ermittelt werden kann.

Hierzu stehen zunächst die alten Versuche von Winkelmann (l. c.) zur Verfügung. Es wird Wasser aus Glasröhrchen von 2,3 bis 2,7 mm innerem Durchmesser in Luft, Wasserstoff und Kohlendioxyd verdampft. Die folgende, aus den dortigen Angaben berechnete Zusammenstellung ist wohl ohne weiteres verständlich. Es gibt $A + Bh$ die Zeit in Sekunden, die es braucht, bis der Meniskus um 1 cm sinkt, wenn sich sein tiefster Punkt h cm unter dem Rand des Röhrchens befindet, aus dem die Verdampfung erfolgt. Hierbei war die kleinste verwendete Diffusionshöhe gleich 2,3 cm.

Tabelle 3.

Verwendetes Gas	ϑ °C	h mm Hg	A sec	B sec/cm	$K \cdot 10^6$ cm/sec mm Hg
Luft	92,4	729,8	990	2830	4,2
Wasserstoff . .	92,4	725,8	596	800	7,1
Kohlendioxyd .	92,4	723,0	1680	3920	2,5

Ganz nach dem Winkelmannschen Verfahren wurden auch die älteren Versuche des Verfassers in Luft und Wasserstoff ausgeführt. Der innere Durchmesser des Glasröhrchens betrug 2,67 mm, die kleinste Diffusionshöhe 3,0 cm.

Tabelle 4.

Verwendetes Gas	ϑ °C	h mm Hg	A sec	B sec/cm	$K \cdot 10^6$ cm/sec mm Hg
Luft	92,4	746,9	1155	2920	3,4
Wasserstoff . .	92,4	744,0	627	870	6,4

Nun paßt bei Winkelmanns Versuchsanordnung das Röhrchen, aus dem die Verdampfung erfolgt, zügig in ein zweites Glasröhrchen, das den unteren, engen Teil eines oben viel weiteren Glasrohres bildet. Durch den oberen weiteren Teil dieses Außenrohres, in das das eigentliche Verdampfungs-röhrchen unten einige Millimeter weit frei hineinragt, wird das trockene und auf Versuchstemperatur erhitzte Gas geleitet, und zwar erfolgt die Zuleitung durch ein von oben kommendes Glasröhrchen, dessen Mündung neben, aber etwas unter dem Rand des hineinragenden Verdampfungs-röhrchens liegt. So wird, ohne die Diffusion im Verdampfungs-röhrchen zu stören, die Dampfkonzentration an seinem offenen Ende ständig auf Null gehalten. Das Ganze befindet sich in einem großen Wasserbad.

Bei dieser Anordnung ist also der Wassermeniskus, von dem aus die Verdampfung erfolgt, zweimal von Glas und außerdem von der Luftschicht

umgeben, die zwischen den beiden ineinander gesteckten Glasröhrchen enthalten ist. Durch diese schlechten Wärmedurchgangsverhältnisse besteht aber bei rascherer Verdampfung, also für kleinere Werte von h , die Gefahr, daß die Wärmezufuhr aus dem Bade nicht genügt, um den Meniskus, dem die große Verdampfungswärme entzogen wird, auf der Temperatur des Bades zu erhalten. Dem läßt sich aber leicht und wirksam begegnen, indem man das Verdampfungsröhrchen *ohne zweite Hülle* mittels Kitt oder Kautschuk im kurzausgezogenen Ende des weiten Rohres befestigt, durch das man das trockene Gas strömen läßt. Der Wegfall der wärmeisolierenden Luftschicht und des zweiten Glasrohres muß den Temperatureausgleich ganz wesentlich erleichtern.

Auf diese Weise wurde jetzt eine Reihe weiterer Versuche ausgeführt, bei denen Glasröhrchen von 160 mm Länge mit einem inneren Durchmesser von 2,32 mm und einer Wandstärke von 0,86 mm in Verwendung kamen. Das Füllen erfolgte in der Regel durch Überdestillieren von destilliertem Wasser in die ausgedämpften, mit Chromschwefelsäure gereinigten und mit destilliertem Wasser gewaschenen Röhrchen. Auch hier lag die kleinste verwendete Diffusionshöhe nicht unter 3,0 cm. Die folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse.

Tabelle 5.

Verwendetes Gas	ϑ °C	b mm Hg	A sec	B sec/cm	$K \cdot 10^6$ cm/sec mm Hg
Stickstoff . . .	95,0	731,7	1130	1980	4,5
Wasserstoff . .	95,0	758,0	452	640	9,8
Wasserstoff . .	90,0	755,7	607	960	6,0
Wasserstoff + .	89,2	747,9	586	1050	6,3
Kohlendioxyd .	95,0	735,9	1765	2790	2,8

Aus ihnen sieht man zunächst, daß die vorgenommene Erleichterung des Wärmedurchganges vom Bad zur verdampfenden Flüssigkeit keine Änderung in der Größe des errechneten V. K. zur Folge hatte, die sich nicht aus der Ungenauigkeit erklären ließe, mit der die Bestimmung des Korrekturgliedes A im Stefanschen Gesetz überhaupt verbunden ist. Im gleichen Sinne ist auch das Ergebnis zu werten, daß die dritte, mit + bezeichnete Meßreihe für Wasserstoff sogar einen etwas höheren Wert des V. K. ergab als die zweite, bei fast gleicher Temperatur ausgeführte, obwohl sie mit einem Glasröhrchen erhalten wurde, das bei genau gleichem innerem Durchmesser die fast dreifache Wandstärke (2,45 mm) besaß.

Man wird schon in diesen Ergebnissen eine Widerlegung jener Meinung erblicken können, welche den Grund für die Abweichungen vom Stefanschen Gesetz sogar restlos in der Erniedrigung der Temperatur an der Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit sieht. Da aber diese Meinung unwidersprochen blieb, ja sie der Grund sein dürfte, aus dem die hier fortgesetzte, so viele Jahre zurückreichende Untersuchung über diesen Gegenstand bisher kaum Beachtung gefunden hat, scheint es nötig, darauf doch noch ausführlicher einzugehen.

Es haben nämlich Le Blanc und Wuppermann¹⁾ Verdampfungsversuche in Metallröhren von 8 bis 9,2 mm Weite ausgeführt, indem sie das Abdampfen durch Wägung ermittelten. Diese Röhren (aus Ag, Cu oder Pt) hingen in einem zweiten, ein wenig weiteren Rohr aus Messing, das sie aber nirgends berührten, außer am oberen Rande, auf dem sie mittels eines Flansches auflagen. Dieses zweite Rohr wurde nicht direkt vom Wasser des Bades umspült, sondern befand sich in einem dritten 33 mm weiten Messingrohr, durch welches die Luft strömte, in die der Dampf diffundierte. Erst dieses dritte Rohr hing im Wasser des Thermostaten. Obwohl unter diesen Verhältnissen, vor allem in Hinblick auf die Weite der Verdampfungsröhrchen, der Wärmeübergang zur Flüssigkeitsoberfläche kaum ein besonders guter sein konnte, fanden die genannten Autoren für die von ihnen untersuchten Flüssigkeiten (Äthylalkohol, Benzol, Propylacetat, Chlorbenzol) keine Abweichungen vom Stefanschen Gesetz und schließen aus diesem Verschwinden der Abweichungen in Metallröhren, daß sie in Winkelmanns Versuchen nur deshalb gefunden wurden, weil der schlechte Wärmeausgleich im Glas eine entsprechende Temperaturerniedrigung im Meniskus der verdampfenden Flüssigkeit zuließ. Auch für Wasser wird dieser Schluß gezogen, obwohl die wenigen, bei 42° C in Platinröhren und nur bei Diffusionshöhen $> 4,5$ cm ausgeführten Messungen doch eine kleine Zunahme des Quotienten τ/h mit wachsender Höhe erkennen lassen. Daß man daraus sogar einen V. K. berechnen kann ($2 \cdot 10^{-6}$ cm/sec mm Hg), der mit den hier gegebenen der Größenordnung nach in Übereinstimmung steht, mag in Anbetracht der langsamen Verdampfung des Wassers bei dieser niedrigen Temperatur, der großen Diffusionshöhe und der aus beiden Gründen steigenden Meßfehler nur ein Zufall sein. Leider fehlen gerade für Wasser Messungen bei höherer Temperatur.

So schien es geboten, auch noch Messungen beizubringen, bei denen dem Wasser die nötige Verdampfungswärme möglichst aus Metall zu-

¹⁾ ZS. f. phys. Chem. **91**, 143, 1916.

geführt wird. Nach anderen mißglückten Versuchen wurde die folgende Anordnung als zweckentsprechend gefunden:

Ein Platinrohr *P* von 125 mm Länge, 0,5 mm Wandstärke und 5 mm äußerem Durchmesser war oben halbkugelig geschlossen, unten hingegen offen und mit einem angeschweißten Kragen *K* versehen. (Platin mußte genommen werden, weil, wie Le Blanc und Wuppermann bemerken,

nur dieses Metall nach Reinigen mit schwefelsaurem Bichromat von Wasser vollständig benetzt wird.) An diesen Kragen war ein Glasrohr *G* von 98 mm Länge bei 9 mm innerem und 11,2 mm äußerem Durchmesser angeschmolzen, wobei das geschlossene Ende des Platinrohres 4 mm hoch über den Rand des Glasrohres hinausragte. So entstand zwischen Platin- und Glasrohr ein ringförmig zylindrischer Zwischenraum von 98 mm Länge und 2 mm Dicke. Nach sorgfältiger Reinigung mit Chromschwefelsäure wurde er durch Eindestillieren mit Wasser gefüllt. Am wichtigsten ist aber der Umstand, daß in das Platinrohr von unten bis nahe an das obere Ende ein Glasröhrchen eingeführt wurde (nicht gezeichnet!), durch das man mittels Heberwirkung ständig Wasser aus dem verwendeten, großen Thermostaten fließen ließ. So strömte entlang der inneren Wand des Platinrohres ständig Wasser von der Temperatur des Bades. Bei einer Durchflußmenge von stündlich 5 bis 6 Liter war auf diese Weise auch bei den kleinsten Diffusionshöhen von 3 cm bestmöglicher Temperaturausgleich selbst dann gewährleistet, wenn die ganze Verdampfungswärme durch das Platin hätte zu-

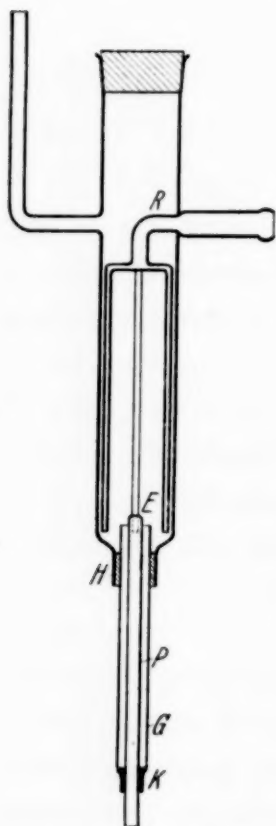


Fig. 3. Verdampfungsgefäß mit Platinrohr zur Bestimmung des V.K. aus den Abweichungen vom Stefan'schen Gesetz der Verdampfung.

geführt werden müssen und der Wärmestrom durch das äußere Glasrohr gar nichts ausgegeben hätte. Eine Steigerung der Durchflußmenge würde keine weitere Besserung hinsichtlich der Wärmezufuhr ergeben haben.

Die sonstige Versuchsanordnung entspricht mit geringen Abänderungen der zuletzt beschriebenen. Das Verdampfungsrohr wird bei *H* mittels Kautschuk in den unteren, verengten Teil eines 30 mm weiten Glasrohres wasserdicht befestigt, durch das die getrocknete und auf Versuchstemperatur erhitzte Luft strömt. Hierzu sind aber mit Rücksicht auf die entwickelten größeren Dampfmengen nicht eines, sondern vier Glasröhrchen vorgesehen,

in die sich das seitlich eingeschmolzene 10 mm weite Zuführungsrohr R symmetrisch teilt. Sie endigen 2 mm unter dem Rande des Verdampfungsrohres und sorgen bei einem Luftdurchgang von insgesamt etwa 20 Liter pro Stunde für die sofortige Beseitigung des aus dem Verdampfungsrohr diffundierenden Wasserdampfes. Das Sinken des Wasserspiegels im Verdampfungsrohr wurde wieder mittels eines an einer vertikalen Skala verschiebbaren und mit Okularmikrometer versehenen Telemikroskopes beobachtet.

In zwei Versuchsreihen, die sich über je zwei Tage fast kontinuierlich von 3,2 bis 8,8 cm Diffusionshöhe erstreckten, wurde bei 95°C und einem mittleren Barometerstand von 742 mm übereinstimmend $\tau = 880 + 1970 h$ erhalten, woraus man für den V. K. den Wert $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm/sec mm Hg}$ berechnet. Ist dieser Wert auch höher, als der im einfachen Glasröhrchen für Stickstoff erhaltene, so ist doch im Hinblick auf die schon früher erwähnte Ungenauigkeit, die der Bestimmung von A und damit der des V. K. anhaftet, daraus nichts anderes zu schließen, als daß auch bei Verwendung von Metallröhren Werte erhalten werden, die von gleicher Größe sind, wie die früher in Glasröhren erhaltenen.

Doch sei ausdrücklich bemerkt, daß damit keineswegs behauptet werden soll, daß nicht unter anderen Verhältnissen, wie sie in weiteren Röhren, für kleinere Diffusionshöhen, in anderen Flüssigkeiten oder bei vermindertem Druck bestehen, Abkühlungseffekte eine beträchtliche, ja sogar die ausschlaggebende Rolle spielen könnten. Nur für Verhältnisse, wie sie bei Winkelmanns und unseren Beobachtungen am Wasser vorliegen, gelten die obigen Bemerkungen.

Zusammenfassend möchten wir das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung darin erblicken, daß sie für Wasser die Existenz eines bestimmbaren, endlichen Verdampfkoeffizienten nachweist, der bei gleicher Temperatur von der Gasart abhängt, in welche die Verdampfung erfolgt. Dieser Nachweis gelingt nach zwei unabhängigen Verfahren. Es wird weiterhin zu untersuchen sein, wie diese das Wasser kennzeichnende Größe von Temperatur und Gasdruck abhängt. Auch wird man die hier beschriebenen oder ähnliche Versuche auf andere, geeignete Flüssigkeiten auszudehnen haben.

Der selektive Photoeffekt an Oxydkathoden mit eingebauten Metallatomen.

Von R. Fleischer und H. Pietzsch in Dresden.

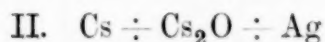
Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1937.)

An zusammengesetzten Photokathoden mit im Halbleiter eingebauten Metallatomen (Mischschichten) wird sowohl im Vakuum als auch bei niederen Gasdrücken die von R. Fleischer und P. Görlich früher geschilderte Wanderung des selektiven Maximums von kurzen nach langen Wellenlängen bei beschleunigenden Spannungen bis etwa 2 Volt bestätigt. — Darüber hinaus wird an Zellen mit Mischschichten größter Rotempfindlichkeit eine Rückwanderung des selektiven Maximums bei höheren beschleunigenden Spannungen festgestellt. — Es wird versucht, die Natur dieser Erscheinung zu erforschen. Es zeigt sich, daß Elektronen geringster Eigengeschwindigkeit als Ursache anzusprechen sind. Diese werden in großer Anzahl bereitgestellt, da dem Aufbau der Schicht entsprechend der erhaltene Photoeffekt nicht nur Oberflächeneffekt, sondern auch Tiefeneffekt ist.

Einleitung. Die jetzt handelsüblichen Photozellen mit großer Rotempfindlichkeit weisen vorwiegend zusammengesetzte Kathodenschichten auf. Diese wiederum unterscheiden sich durch das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von eingestreuten Metallatomen in der Alkalioxydschicht. Wir haben es für den Fall des Grundmaterials Caesium, Silber, Sauerstoff entweder mit Kathodenschichten des Aufbaues



oder



zu tun. Beiden Kathodenschichten ist eine Halbleiterschicht — das Oxyd eines Alkalimetalls, in diesem Falle Cs_2O — gemeinsam. Zwischen die Cs_2O -Schicht und Ag-Schicht kann sich, bedingt durch die Eigenart der Herstellung der Cs_2O -Schicht (Reduktion von Ag_2O durch Cs), ein Gemisch von $\text{Ag} + \text{Ag}_2\text{O}$ einschieben. Cs kann durch ein anderes Alkalimetall ersetzt werden.

Schichten der ersten Art wurden von Fleischer und Görlich (1) (2) beschrieben und untersucht und von diesen als „Mischschichten“ bezeichnet.

Der lichtelektrische Effekt an diesen Schichten zeigt unter dem Einfluß schwacher äußerer Felder (bis ~ 2 Volt) ein Wandern des langwelligen selektiven Maximums nach längeren Wellenlängen (siehe Fig. 1).

Die Verschiebung des selektiven Maximums durch die angelegte beschleunigende Spannung erfolgt in dem in Fig. 1 wiedergegebenen Beispiel von $\lambda = 680 \text{ m}\mu$ (für $U_a = 0$ Volt) bis $\lambda = 840 \text{ m}\mu$ (für $U_a = +2$ Volt),

also um 160 m μ . Diese Erscheinung wird folgendermaßen erklärt: Die Zentren des lichtelektrischen Effektes sind bei diesen Kathoden nicht nur auf, sondern auch in der Oxydschicht zu finden. Entsprechend der Eindringungstiefe des Lichtes ist ein Ablösen von Elektronen an unter der Oberflächenschicht liegenden Zentren möglich. Durch langwelliges Licht abgelöste Elektronen geringer Geschwindigkeit werden ohne äußeres Feld die Kathode nicht verlassen können. Diese bedingen bei Messung mit beschleunigender Spannung die große λ_{\max} -Differenz bzw. die Verschiebung

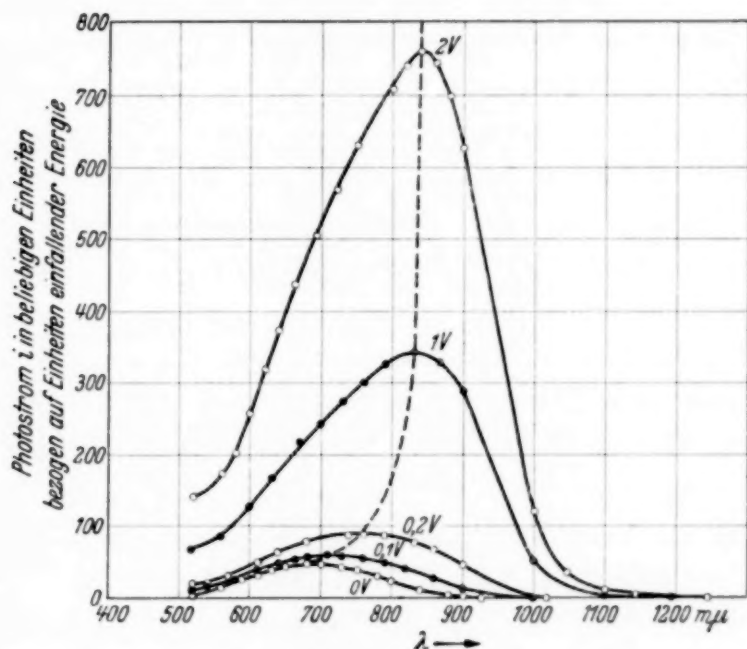


Abb. 1. Einfluß des äußeren Feldes auf die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit einer Photozelle mit in die Alkali-oxydschicht eingestreuten Metallatomen. Das selektive Maximum wandert von $\lambda = 680 \text{ m}\mu$ bis $\lambda = 840 \text{ m}\mu$ [nach R. Fleischer und P. Görlich (2), Abb. 7].

der spektralen Empfindlichkeitskurve nach dem langwelligen Gebiet [Zellen der Bauart I bei Fleischer und Görlich (2)].

An zusammengesetzten Kathoden des Aufbaues II *ohne* in die Alkalischiicht eingestreute Metallatome (Zellen der Bauart II bei Fleischer und Görlich, a. a. O.) und an anderen Kathoden (z. B. kompakten Alkalischiichten) tritt dieser Effekt nicht auf.

Problemstellung. a) Die Richtigkeit der oben angegebenen Deutung läßt sich dadurch prüfen, daß die Änderung der lichtelektrischen Ausbeute mit wachsender, beschleunigender Spannung in kurzwelligen Gebieten untersucht wird. Es ist daher das Verhalten des vor dem selektiven Maximum nach kürzeren Wellenlängen liegenden Minimums näher zu erforschen.

b) Um die experimentelle Grundlage zu verbreitern, sind ferner für vakuum- und gasgefüllte Zellen die Scharen der spektralen Empfindlichkeitsverteilungskurven für geringe Bremsspannungen und höhere beschleunigende Spannungen zu ergänzen.

Ausführung und Ergebnisse. Meßmethode. Als Lichtquelle diente eine Osram-Nitra 110 Volt/500 Watt Projektionslampe mit zylindrischem Glaskolben. Das aus dem Quarzdoppelmonochromator austretende Lichtstrahlenbündel fiel direkt auf die zu untersuchende Zelle. Der in der Photozelle ausgelöste Elektronenstrom wurde entweder mit Hilfe des Elektrometers aus dem sich längs eines Hochohmwiderstandes R (Größenordnung 10^8 bis 10^{10} Ohm) bildenden Spannungsgefälle berechnet oder mit einem Drehspul-Spiegelgalvanometer gemessen. Bei einer Nadelspannung von $U_N = +80$ Volt und einem Skalenabstand von 3 m hatte das Dolezalek-Quadrant-Elektrometer in der Quadrantenschaltung eine Spannungsempfindlichkeit von $0,625 \cdot 10^{-3}$ Volt/Skt. (1600 Skt./Volt). Bei Benutzung eines Hochohmwiderstandes (auf Quarzstaub aufgedampfte Goldhaut) von $R = 3,2 \cdot 10^{10} \Omega$ und einer Nadelspannung von $U_N = +80$ Volt hatte das Elektrometer eine Stromempfindlichkeit von $1,95 \cdot 10^{-14}$ Amp./Skt. Das verwendete Galvanometer hatte bei einem Skalenabstand von 3 m eine Empfindlichkeit von $2,87 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt. Bei großen Elektronenströmen mußte die Empfindlichkeit durch Parallelschalten eines Widerstandes auf $1,46 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt. herabgesetzt werden.

Um die Photoströme auf gleiche eingestrahelte Energie beziehen zu können, wurde mit Hilfe einer Mollschen Thermosäule zunächst die spektrale Energieverteilungskurve der Lampe nach Durchgang des Lichtes durch den Monochromator aufgenommen. Durch Eichmessungen mit der Hefnerlampe ergab sich dann die Energieverteilungskurve in cal/sec. Das Energiemaximum der Strahlungsquelle lag bei $1060 \text{ m}\mu$ (Temperatur der Glühlampenwendeln etwa $T = 2700^\circ \text{ abs}$) und betrug $1,4 \cdot 10^{-4}$ cal/sec.

Ergebnisse. a) Es ist untersucht worden, ob das vor dem langwelligen selektiven Maximum nach kürzeren Wellenlängen liegende Minimum sich ebenso wie das Maximum verhält, d. h. mit von $-0,4$ Volt bis $+2$ Volt wachsender Anodenspannung U_a von kurzen nach langen Wellenlängen wandert. Die Beantwortung dieser Frage gibt einen Anhaltspunkt, ob die Deutung des Verhaltens des selektiven Maximums nach Fleischer und Görlich (l. c.) richtig ist. Ist das Wandern des selektiven Maximums auf langsame Elektronen, die sich in der Kathodenschicht befinden, zurückzuführen, so wird der kurzwellige Teil der spektralen Empfindlichkeitsverteilungskurve — abgesehen von der Größe der Elektronenströme —

keine Abhängigkeit von der zwischen Kathode und Anode angelegten Spannung zeigen dürfen. Als charakteristischer Punkt für den kurzwelligen Teil der spektralen Empfindlichkeitskurve wird das vor dem selektiven Maximum bei kürzeren Wellenlängen liegende Minimum gewählt.

Da die Lage dieses Minimums durch Überlagerung des Photostromes im lichtelektrisch-selektiven Spektralbereich über den normalen Photostrom bedingt ist, kann das Verhalten dieses Punktes uns über folgendes Aufschluß geben: Erstens, ob der Photostrom im gesamten selektiven Spektralbereich durch Photoelektronen verstärkt wird, welche zusätzlich durch die beschleunigende Spannung aus der Kathode abgelöst werden — in diesem Fall muß das Minimum nach kurzen Wellenlängen wandern — und zweitens, ob der Photostrom nur des langwelligsten Teiles der Verteilungskurve unabhängig von der selektiven Bande durch langsame Elektronen, welche bei angelegter beschleunigender Spannung ausgelöst werden, verstärkt wird — in diesem Fall bleibt die Lage des Minimums erhalten. Die Versuche ergeben, daß letzteres der Fall ist.

Die eingehende Untersuchung dieses Minimums zeigt, daß dessen Lage von der beschleunigenden Spannung unabhängig ist (Fig. 2, 3, 4)¹⁾. Es ist also nur der langwellige Teil der spektralen Empfindlichkeitskurve etwa bis zum Maximum von der beschleunigenden Spannung abhängig. Das bedeutet, daß lediglich die Zahl der langsamsten Elektronen einen Zuwachs erfährt.

In Fig. 4a sind die spektralen lichtelektrischen Empfindlichkeitsverteilungskurven für 0, 0,4 und 1,0 Volt beschleunigender Spannung der der Fig. 4 zugrunde liegenden Photozelle auf gleiche Stromwerte der selektiven Maxima bezogen. Aus dieser Darstellung ist die große Zunahme der langsamen Elektronen mit wachsender beschleunigender Spannung zu sehen.

b) Weiterhin ist das Verhalten des selektiven Photoeffektes bei niedrigen negativen Anodenpotentialen und bei $U_a > +2$ bis $+150$ Volt untersucht worden. Dabei zeigte es sich, daß sowohl bei vakuum- als auch bei gasgefüllten Zellen an zusammengesetzten Photokathodenschichten mit eingestreuten Metallatomen („Mischschichten“) mit zunehmender beschleunigender Spannung von $U_a = -0,4$ Volt an eine Wanderung des selektiven Maximums nach längeren Wellenlängen hin beobachtbar war. Für

¹⁾ Die Werte der in den Abbildungen dargestellten Kurvenscharen sind im Bereiche der Minima und Maxima alle $10\text{ m}\mu$ gemessen worden. Außerhalb dieser Bereiche wurde alle $50\text{ m}\mu$ gemessen. Die eingetragenen Werte sind Mittelwerte aus je drei Messungen.

$U_a > +2$ Volt konnte keine weitere Verschiebung nach langen Wellenlängen mehr nachgewiesen werden. Fig. 2 zeigt die Schar spektraler Empfindlichkeitskurven einer Vakuumzelle (Zelle *i*), Fig. 3 diejenige einer gasgefüllten Zelle (Zelle *h*).

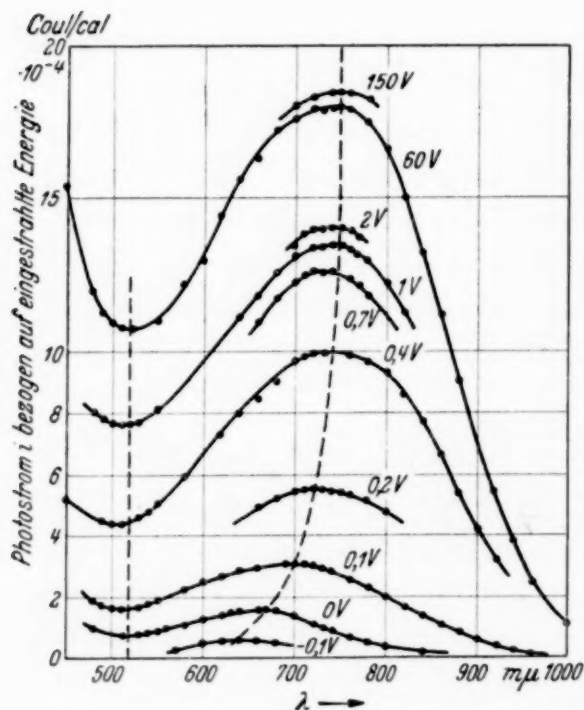


Fig. 2. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit der Zelle *i* (Vakuum) für verschiedene Anodenspannungen. Das selektive Maximum wandert von $\lambda = 640$ mμ bis $\lambda = 750$ mμ. Das Minimum liegt unverändert bei 510 mμ.

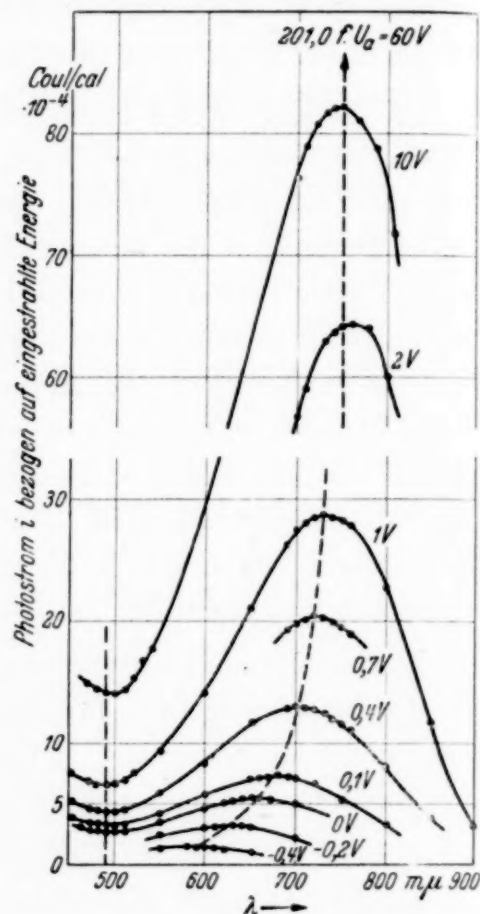


Fig. 3. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit der Zelle *h* (gasgefüllt) für verschiedene Anodenspannungen. Das selektive Maximum wandert von $\lambda = 590$ mμ bis $\lambda = 750$ mμ. Das Minimum liegt unverändert bei $\lambda = 490$ mμ.

Das selektive Maximum der Zelle *i* (Fig. 2) wandert von 640 mμ bei $U_a = -0,1$ Volt über 670 mμ bei $U_a = 0$ Volt nach 750 mμ bei $U_a = +2$ Volt. Die Lage des selektiven Maximums bleibt nunmehr bis +150 Volt — soweit wurde gemessen — erhalten. Für $U_a < -0,1$ Volt konnten keine einwandfreien Werte wegen der dann zu geringen Elektronenausbeute gemessen werden. Die rote Grenze der Zelle liegt etwa bei 1400 mμ.

Für die gasgefüllte Zelle *h* (Fig. 3) liegt das selektive Maximum für $U_a = -0,4$ Volt bei 590 mμ, für 0 Volt bei 660 mμ und für +60 Volt bei 750 mμ. Höhere Spannungen konnten wegen der über 60 Volt einsetzenden Glimmentladung nicht angelegt werden. Die langwellige lichtelektrische Grenze dieser Zelle liegt bei ungefähr 1230 mμ.

Bei der Aufnahme der spektralen Verteilungskurven für höhere Anodenspotentiale ergab sich unerwarteterweise, daß bei einigen Zellen der gleichen Bauweise (Mischschichten als Kathoden) das selektive Maximum für $U_a > 2$ Volt wieder nach kürzeren Wellenlängen zurückwandert (Fig. 4 und 5).

Das selektive Maximum wandert zunächst — wie bei den Zellen *i* und *h* — mit zunehmender beschleunigender Spannung (bis $U_a = +2$ Volt) nach längeren Wellenlängen; bei einer weiteren Erhöhung der Anodenspannung (10 bis 100 Volt) wandert es wieder ein Stück (~ 50 m μ) nach kürzeren Wellenlängen zurück (vgl. Tabelle 2). Diese Erscheinung ist nur bei sehr stark rotempfindlichen Zellen zu beobachten.

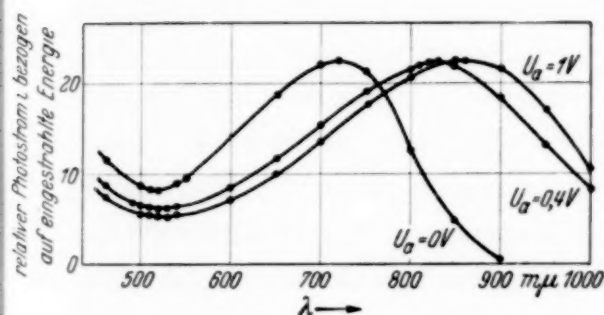


Fig. 4a. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit der Zelle *k* (Vakuum) für $U_a = 0$ Volt, 0,4 Volt, 1,0 Volt, bezogen auf gleiche Stromwerte der selektiven Maxima. Ersichtlich ist die Verschiebung nach dem langwelligen Gebiet und die große Zunahme der Zahl der langsamen Elektronen.

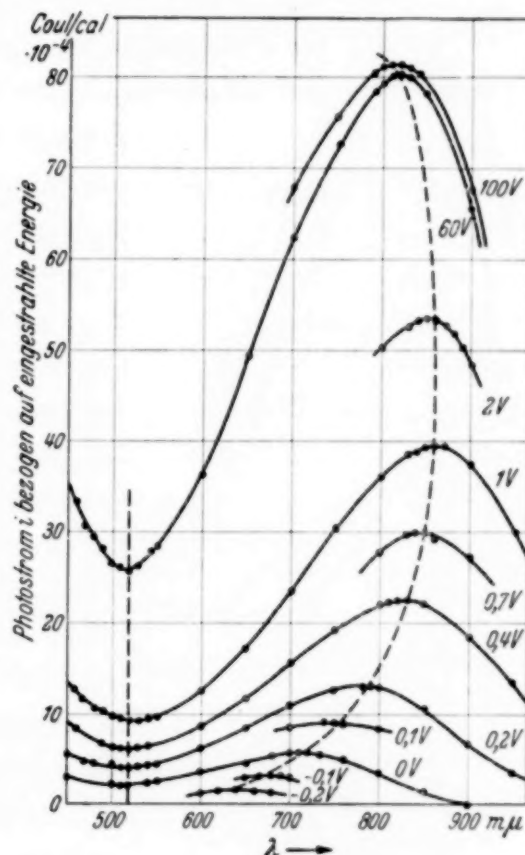


Fig. 4. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit der Zelle *k* (Vakuum) für verschiedene Anodenspannungen. Das selektive Maximum wandert von $\lambda = 640$ m μ bis $\lambda = 865$ m μ und zurück nach $\lambda = 810$ m μ . Das Minimum liegt unverändert bei $\lambda = 520$ m μ .

Bedingung für den Effekt ist eine sehr große Anzahl langsamer Elektronen, die von sehr rotempfindlichen Kathoden zur Verfügung gestellt werden können.

Für $U_a = -0,2$ Volt liegt das selektive Maximum für die Vakuumzelle *k* (Fig. 4) bei 640 m μ , für 0 Volt bei 720 m μ , für +1 Volt erreicht es die langwelligste Lage mit 865 m μ . Mit weiter zunehmender Spannung wandert es wieder zurück. Für $U_a = 60$ Volt liegt es bei 820 m μ , für 100 Volt bei 810 m μ . Dabei ist noch zu beobachten, daß die Stromausbeute durch die Spannungserhöhung von 60 Volt auf 100 Volt nicht zunimmt (Vakuumzelle). Die Kurve wird nur etwas breiter und das Maximum verschiebt sich nach kürzeren Wellenlängen.

Die langwellige lichtelektrische Grenze liegt bei etwa 1450 m μ .

Das gleiche Verhalten ist auch an der gasgefüllten Zelle *m* zu beobachten (Fig. 5). Diese hat ohne Vorspannung das selektive Maximum bei 720 m μ . Für $U_a = +2$ Volt liegt es bei 790 m μ und wandert für $U_a = +50$ Volt wieder zurück bis 740 m μ .

Infolge der Fremdmetallatome in der Halbleiterschicht finden wir die Zentren der lichtelektrischen Emission nicht nur auf der Oberfläche, sondern

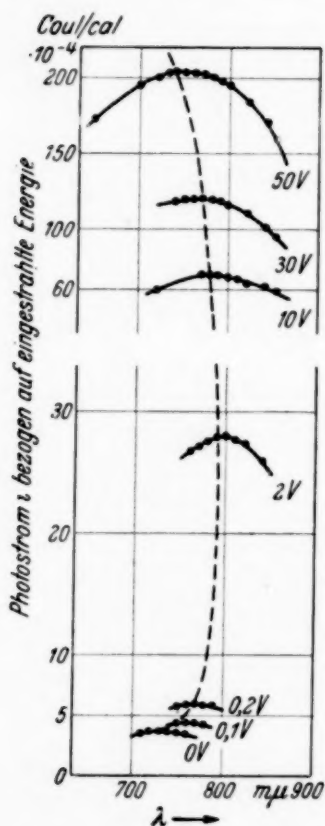


Fig. 5. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit der Zelle *m* (gasgefüllt) für verschiedene Anodenspannungen. Das selektive Maximum wandert von $\lambda = 720$ m μ bis $\lambda = 790$ m μ und zurück nach $\lambda = 745$ m μ .

auch in der Kathodenschicht selbst in größerer Anzahl vor. Bisher konnten wir den lichtelektrischen Effekt der einfachsten Kathode, bestehend aus reinem Metall, ebenso wie der zusammengesetzten Kathode vom Aufbau II, S. 322 als Oberflächeneffekt bezeichnen. Seine Tiefenwirkung war jedenfalls außerordentlich gering. Durch das Einbringen der Metallatome und damit der Emissionszentren in die Halbleiterschicht wird neben dem Oberflächeneffekt ein Tiefeneffekt auftreten. Der Aufbau der Schicht ist für den Tiefeneffekt um so günstiger, je größer die Eindringungstiefe des Lichtes in dem Halbleiter ist. Beim Oberflächeneffekt werden nahezu alle Elektronen, die von den Emissionszentren durch Bestrahlung mit Licht einer Frequenz größer als die der langwelligen lichtelektrischen Grenze abgelöst sind, auch die Kathodenoberfläche verlassen. Sie werden sich ohne beschleunigende Spannung oder mit geringer beschleunigender Spannung von der Kathode entfernen. Anders bei Schichten mit eingebauten Emissionszentren und mit dadurch bedingtem Tiefeneffekt. Die in diesen Schichten abgelösten Elektronen können entsprechend

ihrer Eigengeschwindigkeit und der Entfernung des Emissionszentrums von der Kathodenoberfläche etwa wie folgt eingeordnet werden.

a) Elektronen, welche so große Eigengeschwindigkeit haben und deren Emissionszentrum so nahe der Oberfläche liegen, daß sie infolge ihrer Eigengeschwindigkeit die Kathodenschicht vom Emissionszentrum bis zur Oberfläche durchqueren und diese verlassen können.

b) Elektronen, deren Eigengeschwindigkeit und Entfernung der Emissionszentren von der Oberfläche gerade so groß sind, daß sie die Ka-

thodenschicht wohl durchqueren, aber diese nur unter dem Einfluß des äußeren Feldes [äußerer Feldeffekt nach Suhrmann (3)] verlassen können.

c) Elektronen, deren Eigengeschwindigkeit so gering ist, daß sie sich im Verhältnis zur Entfernung der Emissionszentren von der Kathodenoberfläche gar nicht oder nur sehr wenig von ihren Emissionszentren entfernen. Sie erreichen die Kathodenoberfläche nur unter dem Einfluß eines äußeren Feldes, ohne sie jedoch zu verlassen. Sie bilden hier eine Raumladung, die nur von schnelleren Elektronen durchbrochen werden kann.

Werden Elektronen der Gruppe b in überwiegender Zahl zur Verfügung gestellt, so verursachen sie wie bei den Mischkathoden die Wanderung des selektiven Maximums von kurzen nach langen Wellenlängen (bei Spannungen bis etwa 2 Volt). Bei größter Ultrarotempfindlichkeit werden aber neben diesen große Mengen der unter c bezeichneten Elektronen vorhanden sein. Bei Spannungen über 2 Volt tritt die beschriebene Rückwanderung des selektiven Maximums von langen nach kurzen Wellenlängen auf. Inwieweit diese Deutung sich bewährt, soll durch weitere Versuche erforscht werden.

Zwei Dinge spielen also eine wesentliche Rolle:

1. Die Tiefenwirkung des lichtelektrischen Effektes an den beschriebenen Kathoden.

2. Photozellen mit „zusammengesetzten Kathoden“ wirken wie Drei-Elektrodenzellen, bei denen der Raum zwischen Gitter und Kathode durch einen Halbleiter erfüllt ist.

Ein Kennzeichen, für welche Zellen ein Rückwandern auftritt und für welche nicht, liegt in der verschiedenen Ultrarotempfindlichkeit. Die Tabelle 1 zeigt die verschiedenen charakteristischen Daten der Rotempfindlichkeit der Zellen; es sind dies die langwellige lichtelektrische Grenze (λ_0), die Lage des selektiven Maximums ohne Vorspannung und die langwelligste Lage des selektiven Maximums (bei ~ 2 Volt).

Tabelle 1.

Zelle		λ_0 in $m\mu$	λ_{\max} in $m\mu$	
			$U_a = 0 \text{ V}$	$U_a = +2 \text{ V}$
i	Mischschicht, Vakuum	1400	670	750
h	„ gasgefüllt	1230	660	750
k	„ Vakuum	1450	720	865
l	„ Vakuum	1450	650	830
m	„ gasgefüllt	—	720	790

Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Rotempfindlichkeit verschiedener untersuchter Zellen, sowie über die spektrale Wanderung des langwelligen selektiven Maximums unter dem Einfluß der angelegten beschleunigenden Spannung.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8
Zelle	λ_0 in $m\mu$	λ_{\max} in $m\mu$				Wanderung nach Rot (5-4) in $m\mu$	Rück- wanderung (6-5) in $m\mu$
		U_a negativ	$U_a = 0$ V	$U_a = + 2$ V	$U_a > 10$ V		
<i>i</i> Vakuum	1400	640 ($U_a = - 0,1$ V)	670	750	750	+ 80	0
<i>h</i> gasgefüllt	1230	590 ($U_a = - 0,4$ V)	660	750	750	+ 90	0
<i>k</i> Vakuum	1450	640 ($U_a = - 0,2$ V)	720	865	810	+ 145	- 55
<i>l</i> Vakuum	1450	600 ($U_a = - 0,2$ V)	650	830	790	+ 180	- 40
<i>m</i> gasgefüllt	—	—	720	790	745	+ 70	- 45

In Spalte 7 ist in $m\mu$ die Wanderung des selektiven Maximums von kurzen nach langen Wellenlängen bei Änderung der beschleunigenden Spannung zwischen 0 und + 2 Volt eingetragen. Für Spannungen größer als + 2 Volt gibt die Spalte 8 die Rückwanderung in $m\mu$ an.

Hieraus ergibt sich, daß die rote Grenze nicht ausschließlich als charakteristisches Merkmal der Rotempfindlichkeit angesehen werden kann, da die Zellen *i*, *k* und *l* weit im Ultrarot empfindlich sind, und dennoch nur die Zellen *k* und *l* ein Rückwandern des selektiven Maximums zeigen. Weiterhin kann auch die Lage des selektiven Maximums ohne Vorspannung keinen Aufschluß geben, da bei der Zelle *l* das selektive Maximum ohne Vorspannung bei kürzeren Wellenlängen liegt als das für die Zellen *i* und *h*, die keine Rückwanderung zeigen. Wohl ist es aber möglich, aus der Lage des selektiven Maximums für $U_a \sim + 2$ Volt eine Kennzeichnung der Zellen zu geben. Wie sich schon aus dem Wandern des selektiven Maximums ersehen läßt, gelingt es bei dieser Spannung, für die die längstwellige Lage des selektiven Maximums beobachtet wird, den größten Prozentsatz der bis an die Kathodenoberfläche gelangten Elektronen (Gruppe b, S. 328) auch aus der Kathodenoberfläche auszulösen und der Messung zugänglich zu machen. Bei höheren Anodenspannungen werden in tieferen Kathodenschichten angeregte, aber noch nicht zur Oberfläche gelangte Elektronen (Gruppe c, S. 329) dahin gezogen, ohne die Kathode zu verlassen. Ist diese Zahl groß genug, dann entsteht in und unter der Oberfläche eine Raumladung, die zu der Erscheinung des Rückwanderns des selektiven Maximums führt.

Ausschlaggebend für die Rückwanderung des selektiven Maximums mit höherer Anodenspannung ist also weniger die durch die langwellige lichtelektrische Grenze gekennzeichnete Rotempfindlichkeit, als vielmehr die Rotempfindlichkeit, die durch die längstwellige Lage des selektiven Maximums und die Empfindlichkeit in diesem Gebiet bedingt ist.

Zusammenfassung.

1. An zusammengesetzten Photokathoden handelsüblicher Zellen mit in die Alkalioxydschicht eingestreuten Metallatomen („Mischschichten“) wird das Verhalten des selektiven Maximums bei Anodenspannungen von $-0,4$ bis $+100$ Volt untersucht. Es zeigt sich sowohl an Vakuum- als auch an gasgefüllten Zellen ein Wandern des selektiven Maximums von kurzen nach langen Wellenlängen bei wachsender beschleunigender Spannung bis $+2$ Volt. Damit werden die Messungen von Fleischer und Görlich (2) bestätigt.

2. Darüber hinaus wird an Zellen mit Mischschichten größter Rotempfindlichkeit eine Rückwanderung des selektiven Maximums von etwa $U_a = +2$ Volt an festgestellt. Eine Deutung dieser Erscheinung durch Raumladung infolge Ansammlung von Elektronen in und unter der Kathodenoberfläche wird versucht.

3. Das Verhalten des kurzwelligen Teiles der spektralen Empfindlichkeitskurve wird untersucht, um einen experimentellen Beitrag zur Erforschung der Natur des Effektes zu erhalten. Als charakteristischer Punkt dieses Teiles der spektralen Empfindlichkeitskurve wird das vor dem langwelligen selektiven Maximum nach kurzen Wellen zu auftretende Minimum gewählt. Dieser Punkt wird von der beschleunigenden Spannung nicht beeinflußt. Es wird dadurch offenbar, daß die Ursache der Wanderung des selektiven Maximums in langsamen Elektronen zu suchen ist.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Tomaschek für das fördernde Interesse an dieser Arbeit und für Bereitstellung der notwendigen Mittel, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Bereitstellung des verwendeten Monochromators.

Literaturverzeichnis.

1) R. Fleischer u. P. Görlich, Phys. ZS. **35**, 289, 1934. — 2) R. Fleischer u. P. Görlich, ZS. f. Phys. **94**, 597, 1935. — 3) R. Suhrmann, Phys. ZS. **32**, 929, 1931.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juni 1937.

Ein geometrisches Modell des Atomkerns.

Von W. Wefelmeier in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1937.)

Diskontinuitäten in der Existenz und den Eigenschaften der Kerne oberhalb He^4 scheinen bei ungeordneter Bewegung der Kernbausteine kaum zu erklären. Die auffälligste Sonderstellung zeigt der Kern Fe^{56} . Bei der diesem Kern entsprechenden Zahl von 13 α -Teilchen ist es gerade möglich, eine Kugel mit 12 anderen räumlich voll zu koordinieren. Es wird daher ein geometrisches α -Modell vorgeschlagen. Die Modelle der Aggregate bis α_8 werden abgeleitet. Die zu ziehenden Schlüsse werden an dem Verhalten des Massendefektes, der Isotopie und der Häufigkeit nachgeprüft¹⁾.

1. Methodische Vorbemerkung.

Für die Behandlung der sekundären²⁾ Atomkerne (Masse ≥ 5) kann man zwei Methoden unterscheiden. Der eine Weg geht aus von den Eigenschaften der einfachen Bausteine, die unmittelbar aus dem Experiment an den freien Bausteinen und ihren einfachsten Aggregaten, also den primären²⁾ Kernen (Masse ≤ 4) abgeleitet werden. Eine strenge Behandlung liefert aber gegenwärtig noch Gleichungen mit zu vielen Unbekannten. Bei der deswegen notwendigen Vereinfachung durch Vernachlässigungen hat die Theorie vielfach an allgemeinere physikalische Vorstellungen angeknüpft, also gewisse Analogien (besonders zum äußeren Atom) aufzustellen versucht. Die Möglichkeiten, komplizierte Vielkörperprobleme unter den so postulierten, ungenau bekannten Kraftgesetzen deduktiv zu behandeln, sind jedoch zu vielfältig, um ohne weiteres ein Modell aufzubauen, das spezielle Aussagen für einzelne höhere Kerne gestattete³⁾, also zu einem mit der Erfahrung vergleichbaren System der sekundären Kerne führte.

Umgekehrt sucht die andere Methode ein System der sekundären Kerne aus der Erfahrung an diesen selbst induktiv abzuleiten, darin Ordnungsprinzipien zu finden, um schließlich auf die Gesetze des Kernaufbaues und die Eigenschaften der einfachen Bausteine zurückzuschließen. Ein Beitrag zu einem solchen heuristischen Versuch soll in dieser Arbeit geliefert werden.

¹⁾ Vorläufige Mitteilung, Naturwissensch. **25**, 525, 1937. — ²⁾ Die Kerne, bei denen alle Bausteine in einer Protonenzweierschale und in einer Neutronenzweierschale unterzubringen sind, sollen hier als primär, alle höheren als sekundär bezeichnet werden. — ³⁾ N. Bohr, Nature **137**, 344, 1936.

2. Die Eigenschaften der einfachen Bausteine und das α -Modell.

Aus welchen Bausteinen ist ein solches Modell aufzubauen? Für die ältere Theorie ist der Gedanke eines Aufbaus aus Protonen und Elektronen charakteristisch. So viele davon wie möglich wurden zu α -Teilchen zusammengefaßt, die zusammen eine Art Flüssigkeitströpfchen bilden sollten.

Die Widersprüche, welche eine Annahme von Elektronen im Kern mit sich brachte, wurden durch die bereits von Harkins¹⁾ induktiv postulierte Erkenntnis des Aufbaus aus Neutronen und Protonen beseitigt.

Kein solcher Widerspruch fordert den Verzicht auf das α -Teilchen. Bei der Frage nach der Bedeutung eines derartigen Zwischenbausteins schneiden sich die beiden Methoden. Ohne sie beantwortet zu haben, kann man von der Theorie der einfachen Bausteine aus die höheren Kerne nicht mit Erfolg behandeln und ebensowenig aus einer Systematik der höheren Kerne bis zur Theorie der Bausteine gelangen.

Schon in der Näherung, daß alle Neutronen und Protonen „frei“ vorhanden seien, fand Heisenberg²⁾ die Grundsätze, die für die Erkenntnis des äußeren Atoms erfolgreich gewesen waren, nämlich eine einfache wellenmechanische dynamische Ordnung gemäß dem Pauli-Prinzip auf Grund einer Analogie der Kernkräfte zu den Austauschkräften des H_2 -Ions wieder. Es gelang aus diesen Grundzügen einige wesentliche Eigenschaften der Atomkerne allgemein zu erklären. Vor allem führt eine solche Kraft zu einer Sättigung und erklärt damit den allgemeinen Verlauf der Massendefekte. Wenn die Kräfte zwischen ungleichen Teilchen vorwiegen, folgt auch die Bevorzugung der Kerne, bei denen die Zahl der Protonen und Neutronen gleich ist.

Von der Theorie der primären Kerne aus könnte nun sogar eine Lösung ganz ohne Zwischenbausteine am einfachsten und elegantesten erscheinen, auch etwa, weil bei der Zusammenfassung zu α -Teilchen nunmehr sowieso ein Rest von „freien“ Neutronen übrigbliebe.

Jedoch würden dann die Daten aus der allgemeinen Kernsystematik, die das α -Tröpfchenmodell gestützt hatten, die Auszeichnung der 4 n -Kerne in Spin, Massendefekt und Häufigkeit, ihr besonderer Widerstand gegen Zertrümmerung, als noch zu erklärende Folge erscheinen. Dies veranlaßte Majorana³⁾ zu einem Ansatz mit in anderer Weise spinabhängigen Kräften, die dazu führen, daß zwei Neutronen und zwei Protonen ein im Sinne des Pauli-Prinzips abgeschlossenes System bilden. Wenn damit ein Gebilde

¹⁾ W. D. Harkins, S. L. Madorsky, Phys. Rev. **19**, 135, 1922. —

²⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932. — ³⁾ E. Majorana, ebenda **82**, 137, 1933.

der gleichen Quantenkonfiguration wie das α -Teilchen erhalten bleibt, so wäre allerdings noch zu diskutieren, wieweit damit auch eine Aussage über eine räumliche Beziehung gegeben ist, wie sie zur Definition eines eigentlichen α -Teilchens nötig wäre. Jedenfalls wäre es höchst unglücklich, diese Hypothese als eine Widerlegung des Auftretens der α -Teilchen anzusehen. Die Tendenz zur Gleichheit von Neutronen- und Protonenzahl wird nun zwar auch bei starken Kräften zwischen gleichen Teilchen — wie sie ja inzwischen von Tuve, Heydenburg und Hafstad¹⁾ nachgewiesen sind — schon ohne räumliche Einheit erklärt. Jedoch werden nicht erklärt Tatsachen wie, daß Ca^{40} und Ca^{44} gemeinsam vor Ca^{42} bevorzugt scheinen. Ferner ist es nur dann möglich, die primären Kerne mit gemeinsamen Konstanten des Kraftgesetzes zu berechnen, wenn man dabei nach Wigner²⁾ die Höhe des Massendefektes von He^4 damit begründet, daß die größere potentielle Energie die Bausteine stärker in die Reichweite der Kernkräfte hineinziehe. Damit übernimmt aber für den Massendefekt des He^4 die räumliche Einheit der α -Konfiguration die entscheidende Rolle.

Daß für die Erklärung der Massendefekte der sekundären Kerne die Gleichheit ihrer Dichte mit der Dichte im α -Teilchen nicht hinreichend ist, zeigt sich bei einer Rechnung nach der Thomas-Fermi-Methode, d. h. beim Verzicht auf die räumliche Einheit der α -Konfigurationen. Man bekommt mit den Konstanten des Kraftgesetzes, die aus der Theorie der primären Kerne, also auch des He^4 , folgen, für die schweren Kerne überhaupt keine Bindung der Neutronen und Protonen, geschweige denn eine, die der Bindungsfestigkeit des α -Teilchens gleichkäme^{3,4)}. Die notwendigen Oberflächenkorrekturen verschlechtern die Möglichkeit zur Bindung noch weiter^{4,5)}. Es ist aber das Hauptziel des Gedankens der Austauschkraft, die Sättigung der Kernkräfte zu erklären. Diese Sättigung ist eine einfache einheitliche Tatsache, gleich für He^4 wie für die sekundären Kerne, und sollte einfach und einheitlich erklärt werden. Diese Einheitlichkeit ist also abzuleiten — unter den gegenwärtig diskutierten Annahmen allein — aus einer räumlichen Einheit der Majoranaschen Konfigurationen in den sekundären Kernen, also aus einem α -Modell.

Wenn also ein α -Modell des Kerns mit der Theorie der einfachen Bausteine in Einklang steht, so darf man doch seine Gültigkeit nicht ohne

¹⁾ M. A. Tuve, N. P. Heydenburg, L. R. Hafstad, Phys. Rev. **50**, 806, 1936. — ²⁾ E. Wigner, ebenda **43**, 252, 1933. — ³⁾ W. Heisenberg, Rapport du VIIième Congrès Solvay, Paris, S. 289, 1934. — ⁴⁾ G. C. Wick, Nuovo Cimento **11**, Nr. 4, 1934. — ⁵⁾ C. F. v. Weizsäcker, ZS. f. Phys. **96**, 431, 1935.

Beweis verallgemeinern. Als „Modell“ mag es die eine Seite der Sache klären und nichtssagend für eine andere sein. So kann es etwa ein statistisch bevorzugter Zustand eines allgemeineren Modells sein.

3. Die Sonderstellung der Kerne mit $Z = N$ und das α -Modell.

Umgekehrt, von den sekundären Kernen aus, könnte man durch einen Vergleich mit sehr verschiedenartigen Eigenschaften die Folgerungen aus den diskutierten Modellen prüfen. Die Argumentation von Bethe und Bacher¹⁾ erscheint dabei nicht in jeder Beziehung zwingend. Nun hängen aber gerade die am meisten untersuchten Kerneigenschaften hauptsächlich von dem Verhalten der am schwächsten gebundenen Bausteine ab, wie etwa der Spin, und oft von der Zerstörung des Kerns, wie die künstliche Radioaktivität. Man würde daraus eine höchst einseitige und nur sehr indirekte Auskunft über den Gesamtkern gewinnen. Dementsprechend ist der scheinbar unmittelbare Schluß vom Auftreten der α -Radioaktivität auf das α -Modell leicht zu widerlegen. Denn es ist durchaus denkbar, daß die α -Teilchen erst im Augenblick der Emission entstehen. Eine derartige Widerlegung eines Arguments besagt ja aber noch nichts gegen die Annahme selbst.

Es erscheint daher am zweckmäßigsten und wohl auch hinreichend für eine Systematisierung, von den Eigenschaften auszugehen, die in erster Linie den Gesamtkern als ein ungestörtes Ganzes betreffen, das ist die Existenz der Kerne, also die Verteilung von Isotopen auf die Ordnungszahlen, ihr Massendefekt und ihre Häufigkeit.

Zuerst möge mit diesem Material die Frage nach den Abschlußstellen im Aufbau oder den Zwischenbausteinen noch einmal unabhängig untersucht werden. Zur Beantwortung muß man bei diesen Kerneigenschaften nach regelmäßigen Bevorzugungen suchen, die nicht schon aus dem kontinuierlichen Verlauf der Kräfte zu erklären sind.

Die Auszeichnung im Massendefekt der $4n$ -Kerne ist die auffälligste Erscheinung bei einer graphischen Darstellung der leichteren Kerne von Oliphant²⁾ und von Pollard und Brasefield³⁾. Die dort gewählte Darstellung im Maßstab des Packungsanteils (Massendefekt pro Gesamtmasse) ist am zweckmäßigsten im Hinblick auf die Meßgenauigkeit. Für die Frage, wie groß die Auszeichnung der $4n$ -Kerne ist, und wie weit sie ins Gebiet der schweren Kerne hineinreicht, ist dieser Maßstab dagegen geradezu

¹⁾ H. A. Bethe, R. F. Bacher, Rev. Mod. Phys. **8**, 168—180, 1936. —

²⁾ M. L. Oliphant, Nature **137**, 396, 1936. — ³⁾ E. Pollard, C. J. Brasefield, ebenda **137**, 943, 1936.

irreführend. In einem reinen α -Modell zerfiel der Massendefekt in folgende Anteile, von deren gegenseitiger Beeinflussung zunächst abgesehen sei:

- A* auf Grund der Bildung der α -Teilchen,
- B* auf Grund von deren „van der Waalsscher“ Anziehung untereinander,
- C* auf Grund ihrer Coulombschen Abstoßung,
- D* auf Grund der Wechselwirkung der Überschußneutronen (und des einzelnen Protons bei Kernen ungerader Ladung) untereinander,
- E* auf Grund von deren Wechselwirkung mit dem α -Rumpf, in diesem Modell also einer „van der Waalsschen“ Kraft wie *B*.

In der zitierten Darstellung hat man im Bogen H^2 bis He^4 bei H^2 100% Massendefekt *D* gegen 100% *A* bei He^4 ; im Bogen Ar^{38} bis Ca^{40} hat man schon bei Ar^{38} 80% *A*, weitere 15% als Überschuß von *B* über *C* und weniger als 5% *D* + *E*. Mehr als 95% der gesamten Energie besagen also bei der oberen Kurve nichts für den Vergleich. Mit anderen Worten, allein der gewählte Maßstab ebnet die Höhendifferenz auf den zwanzigsten Teil ein.

Die neu auftretende Energie *E* vermindert jedoch die Höhendifferenz sogar in dem zweckmäßigeren Maßstab der Differenz des Massendefektes. Wie bei dem Wignerschen Vergleich von H^2 und He^4 muß nämlich das Auftreten und die Steigerung des dem *E* zugrundeliegenden Potentials die „freien“ Bausteine immer stärker in die Reichweite der Kräfte von *D* und *E* hineinziehen, also die Schwäche der Bindung der „freien“ Bausteine ausgleichen. Wenn nun trotzdem die Höhendifferenz in der Gegend von Ne die gleiche Größenordnung behält wie etwa bei Li, so darf man jedenfalls nicht den Schluß ziehen, daß sie in dem Gebiet tatsächlich verschwinde, wo sie wegen ihres relativen Zurücktretens bei den bestehenden Fehlergrenzen gar nicht gefunden sein könnte.

Ähnlich äußert sich die Auszeichnung der 4 *n*-Kerne in der Häufigkeitsverteilung. Unter Verzicht auf eine theoretische Diskussion kann man von der ausgeprägten Parallelität zwischen Massendefekt und Häufigkeit ausgehen, die ebenso die 4 *n*-Kerne gegen die übrigen Kerne heraushebt, wie sie sogar für die feineren Unterschiede der 4 *n*-Kerne gegeneinander gilt. So kann man versuchen, bei unbekanntem Massendefekt aus der Häufigkeit auf die Bindungsverhältnisse zu schließen. Ebenso wie bei den vorhergehenden geraden Elementen mit bekanntem Massendefekt macht bis zum Eisen jeweils ein Hauptisotop mindestens 70% der Zusammensetzung aus; niemals erreicht ein Nebenisotop mehr als etwa ein Achtel

des Hauptisotops. Der Stabilitätsunterschied sollte also größer sein als bei den höheren Elementen (vgl. Fig. 2, S. 343).

Bei einem kontinuierlichen Fortschreiten der Kurve höchster Stabilität sollten zunächst $4n$ -, dann $4n+2$ -, dann wieder $4n$ -Elemente, aber mit vier Überschußneutronen, am stabilsten sein, und zwar sollte die Zahl der Elemente mit $4n+2$ -Hauptisotop zwischen derjenigen mit $4n$ - und mit $4n+4$ -Hauptisotop liegen. Jede Abweichung würde auf irgendwelche Ordnungen im Kern hindeuten.

Tatsächlich folgen nun auf die $4n$ -Hauptisotope unmittelbar die $4n+4$ -Hauptisotope. Erst nach Eisen kommt ein einzelnes $4n+2$ -Hauptisotop, Ni^{58} , das aber sein nächstes Nebenisotop nur um das Zweieinhalbfache übertrifft und zugleich hinter dem außerordentlich häufigen Fe^{56} unmittelbar folgt, von dem es noch in seiner Häufigkeit beeinflußt sein könnte. Es folgt noch ein $4n+4$ -Hauptisotop, Zn^{64} . Von allen höheren Elementen kennt man nur noch Isotope über $4n+4$. Die Gesamtzahl der Elemente mit $4n$ -Hauptisotopen beträgt (von C^{12} an) 7, mit $4n+2$: 1, mit $4n+4$: 5. Es sind also mehrere $4n+2$ -Hauptisotope unterdrückt. Eine solche Abweichung von einer durchschnittlichen Stabilität ist aber nur mit Strukturen im Viererrhythmus gut zu erklären. Wäre etwa im Sinne des Oszillatormodells bei irgendeinem Element ein $4n$ -Isotop durch einen Schalenabschluß über das der allgemeinen Formel nach stabilste Isotop hinausgehoben, so wäre es offenbar höchst unwahrscheinlich, daß sich derselbe Vorgang beim nächsten geraden Element wiederholt.

So scheint eine Analyse der Bindungsverhältnisse im einzelnen, in ihrem unmittelbaren Ausdruck, der Verteilung der Massendefekte, ebenso wie in der mittelbaren Folge der Häufigkeit zu dem gleichen Ergebnis zu kommen, wie die Untersuchung des allgemeinen Verlaufs der Massendefektkurve.

4. Die Sonderstellung einzelner Kerne und eine geometrische α -Struktur.

Offenbar ist aber die Beschreibung des Kernaufbaus damit noch unvollständig. Es fehlt noch eine Aussage über die Beziehung der α -Teilchen untereinander. Sie geschieht gewöhnlich mit dem Tröpfchenmodell¹⁾. Damit ist gesagt, daß die α -Teilchen der Bose-Statistik gehorchen, deswegen in keiner festen Quantenbeziehung stehen, und also von van der Waalsschen Wigner-Kräften zusammengehalten werden, die zu einer konstanten Dichte führen. Die Flüssigkeitsvorstellung verliert jedoch bei einer zu kleinen

¹⁾ G. Gamow, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 632, 1930.

Zahl von Teilchen ihren Sinn. In einem so kleinen Bezirk einer wirklichen Flüssigkeit würde man eine nur ab und zu gestörte kristallinische Ordnung bemerken. Dasselbe sollte man im Kern erwarten, wenn nicht die der Unsicherheitsrelation entsprechende Nullpunktsbewegung, die bei der entarteten Kernmaterie gewissermaßen die Temperaturbewegung der Moleküle vertritt, die räumliche Ordnung verschwinden läßt.

Die zweite Frage, die mit dem Material zu behandeln wäre, richtet sich also auf eine genauere Beschreibung dieses Zustandes. Zur Beantwortung muß man offenbar nun von den Regelmäßigkeiten und Auszeichnungen innerhalb der bevorzugten Klasse von Kernen ausgehen. Tatsächlich läßt etwa das Oszillatormodell Auszeichnungen im System, wie die Gamowschen Windungen¹⁾, die Niggli-Sonderschen Periodizitäten^{2,3)}, überhaupt die besonderen Eigenschaften einzelner Kerne, selbst die auffälligsten, die des Eisens, ungedeutet. Sonder^{3,4)}, auch Niggli⁵⁾ erkannten, daß diese Verhältnisse eine ungezwungene Deutung am natürlichsten in strukturellen Symmetriebeziehungen finden. Jedoch boten die damaligen kernphysikalischen Kenntnisse und Anschauungen einer konsequenten physikalischen Begründung solcher Symmetrien erhebliche Schwierigkeiten.

Zur Deutung geht man am besten von der Auszeichnung des Eisens aus. Fe^{56} ist der letzte der häufigen Kerne, die ja alle am leichten Ende des periodischen Systems stehen, trotzdem zusammen mit O^{16} , Mg^{24} , Si^{28} noch einer der häufigsten sekundären Kerne überhaupt (vgl. Fig. 2, S. 343). Das Maximum des Packungseffektes liegt zwischen Cr und Ni. Da nun Fe^{56} weit häufiger ist als alle anderen Kerne zwischen Cr und Ni, kann man nach den allgemeinen Zusammenhängen zwischen Häufigkeit und Massendefekt vermuten, daß es dieses Maximum darstellt, also die energieärmste Materie ist, die wir kennen. Weiter bildet, wie oben gezeigt, das Eisen einen Abschluß in der Isotopie. Alle geraden Elemente bis zum Eisen haben eine Isotopenspannweite (Differenz der Massenzahl des schwersten und des leichtesten Isotops) bis vier, alle höheren dagegen von mindestens sechs (außer Sr und Pb). Alle geraden Elemente bis Eisen besitzen ein Hauptisotop, das weit häufiger ist als alle übrigen (mindestens etwa achtmal). Bei allen höheren (außer Sr, Ce und Ba) ist das nicht der Fall. Der Kern Fe^{56} ist also die auffälligste Erscheinung im System überhaupt. Auch der Kern Fe^{54} übertrifft noch alle Isotope der Nachbarelemente und damit die Isotope

¹⁾ G. Gamow, ZS. f. Phys. **89**, 592, 1934. — ²⁾ P. Niggli, Naturwissensch. **9**, 463, 1921. — ³⁾ R. A. Sonder, ZS. f. Krist. **57**, 611, 1923. — ⁴⁾ R. A. Sonder, ZS. f. anorg. Chem. **192**, 257, 1930. — ⁵⁾ P. Niggli, Fennia **50**, 1928.

aller Elemente nach Ca an Häufigkeit, obwohl er etwa zwanzigmal so selten ist wie Fe⁵⁶. Das scheint schon darauf hinzudeuten, daß die Bevorzugung in der Ordnungszahl 26 und somit vielleicht in einer α -Struktur begründet ist.

Es ist nun offenbar der entscheidende Schritt, in der Zahl von 13 α -Teilchen die Koordinationszahl der dichtesten Kugelpackung, 12, zu erkennen. Die energetisch günstigste Anordnung ist aber kein Ausschnitt aus der dichtesten Kugelpackung unendlicher Aggregate, sondern ein (bei genau gleichen Kugeln geringfügig gestörter) pentagonaler Zwölfflächner, in dem zwölf Kugeln auf den Flächen beinahe kugelig eine zentrale dreizehnte umgeben (Fig. 1). Man kann nun ohne weiteres auf die anderen

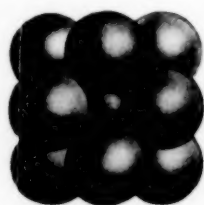


Fig. 1a. 13 Kugeln in der kubischen dichtesten Packung unendlicher Aggregate. (Von der vierzähligen Achse gesehen.)

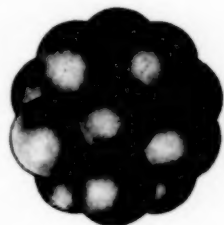


Fig. 1b. 13 Kugeln in der energetisch günstigsten Packung. (Von der fünfzähligen Achse gesehen.)

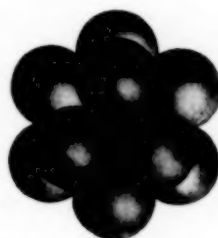


Fig. 1c. Dasselbe. Von der dreizähligen Achse.

Glieder der Niggli-Sonderschen Perioden im Abstand $Z = 12$ schließen: Sie unterscheiden sich jeweils um eine Art pentagonaler Kappe aus sechs α -Teilchen, durch deren Aufsetzen jedesmal ein α -Teilchen seine volle Koordinationszahl erreicht. Silicium bildet eine pentagonale Bipyramide, mit zwei Teilchen an den Spitzen und fünf Teilchen auf den Seitenflächen¹⁾. Die nächste Kappe bedeckt eine der Spitzen und führt so zum Eisen. Eine weitere Kappe bedeckt die zweite Spitze des Si und führt zum Sr. Die folgende Kappe führt zum Sn. Wegen ihrer besonderen Häufigkeit erscheinen alle diese Elemente in den Niggli-Sonderschen Perioden. Für ein Aggregat mit sechs weiteren Teilchen ebenso wie für dessen benachbarte Aggregate werden kugeligere Anordnungen möglich, im Gegensatz zum Sn. Es besteht also kein Grund mehr zu größerer Häufigkeit als der der Nachbarn. Da das entsprechende Element Sm⁵⁶ wirklich nicht mehr ausgezeichnet ist, gibt das Modell also auch den richtigen Abschluß der Periodizität.

¹⁾ Die Stabilität des Siliciums, wie die besondere Bedeutung der pentagonalen Anordnung überhaupt beruht also auf der Tatsache, daß der Tetraederwinkel fast genau dem Winkel des regelmäßigen Fünfecks gleich ist; in der organischen Chemie wird dadurch die besondere Stabilität des C₅-Ringes verursacht.

Wenn man nun den anderen, fast ebenso wie Fe^{56} ausgezeichneten Kern O^{16} mit diesem Aufbau vergleicht, so zeigt sich, daß die Zentren seiner α -Teilchen überhaupt zum ersten Male eine räumliche Figur bilden können, ein regelmäßiges Tetraeder. Dadurch ist dessen besondere Stabilität mit demselben Prinzip in Verbindung gebracht.

Aus der Betrachtung der speziellen Tatsachen scheint also induktiv hervorzugehen, daß ähnlich wie im Durchschnitt der Zeit Neutronen und Protonen zu α -Teilchen zusammentreten, auch diese wieder sich statistisch zu kristallähnlichen Strukturen ordnen, ähnlich wie das ja auch in Flüssigkeiten in kleinen Gebieten geschieht — und daß dabei als Formen natürlich die energetisch günstigsten gewählt werden. So erklärt sich auch die Anisotropie der Kernrümpfe, die aus den von Schüler und Schmidt¹⁾ gefundenen Quadrupolmomenten abzuleiten ist. Vielleicht kann man auch den Sprung in der Isotopieverschiebung des Samariums²⁾ auf eine Konkurrenz verschiedener räumlicher Ordnungen zurückführen, die durch die Änderung um ein Neutron ineinander umklappen. Welche Zusammenhänge mit den neuerdings angegebenen Kernisomeren³⁾ bestehen könnten, scheint schwieriger zu übersehen.

5. Die Modelle von α_2 bis α_8 .

Es ist nun umgekehrt zunächst zu untersuchen, welche Strukturen die reinen α -Aggregate unter einfachen plausiblen Annahmen bilden sollten. Indem man die Frage der Lebensdauer dieser Strukturen vernachlässigt, stellt man sozusagen als speziellen Fall des allgemeinen Modells ein geometrisches Modell des Atomkerns auf.

Entsprechend dem Majoranaschen Ansatz unter den anzunehmenden Vereinfachungen wird dabei das α -Teilchen von isotropen Kraftfeldern umgeben sein. Zwei α -Teilchen werden sich bei einer fiktiven Annäherung aus dem Unendlichen bis zu einem Mindestabstand D_α ihrer Zentren nähern und dabei einen Höchstwert E_α an Energie abgeben. Eine solche Beziehung zweier Teilchen soll als Nachbarlage bezeichnet werden. Die abgegebene Energie als Differenz zwischen einer jedenfalls mit einer höheren Potenz abfallenden „van der Waalschen“ Anziehung und der Coulombschen Abstoßung wird dann schnell mit der Entfernung sinken, negativ werden, ein Minimum, den Potentialwall erreichen und dann im Unendlichen

¹⁾ H. Schüler, Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **94**, 457, 1935; **98**, 439, 1936. —

²⁾ H. Schüler, Th. Schmidt, ebenda **92**, 148, 1934. — ³⁾ W. Bothe, W. Gentner, ebenda **106**, 236, 1937; L. Meitner, O. Hahn, F. Strassmann, ebenda, S. 249.

gegen Null verlaufen. Das entspricht auch der anomalen Streuung der α -Teilchen, gemäß welcher der Potentialwall jedenfalls nicht unter $1,5 D_\alpha$ liegen sollte.

Was folgt aus einem solchen grob anschaulichen Bild für die energetisch günstigsten Strukturen? Tatsächlich sind durch so allgemeine Annahmen für die ersten sieben Fälle die Strukturen bereits eindeutig bestimmt.

Nähern sich zwei α -Teilchen bis zur „Nachbarlage“, so wird ein E_α abgegeben.

Ein drittes α -Teil berührt die beiden anderen, zwei weitere E_α werden frei und die drei Zentren bilden ein gleichseitiges Dreieck.

Das vierte α berührt ebenfalls alle drei vorigen; unter Abgabe von $3 E_\alpha$ entsteht ein regelmäßiges Tetraeder (also ein Fall einer trigonalen Pyramide). Das ist die erste räumliche Figur. Von nun ab ist jedes weitere Teilchen auf einer Fläche der Körper mit mindestens drei Nachbarlagen zu binden.

Das fünfte Teilchen kann nicht mehr alle anderen Bausteine „berühren“, es wird auf einer Fläche des Tetraeders angelagert, so daß ein regelmäßiges Doppeltetraeder (also ein Fall einer trigonalen Bipyramide) gebildet wird. Dabei entstehen drei E_α und die Energie der Spitzen gegeneinander, die sich in der Entfernung $2\sqrt{2/3} = 1,63 D_\alpha$ befinden.

α_6 ist zum ersten Male durch eine Forderung nach einer möglichst großen Zahl von Nachbarlagen nicht eindeutig bestimmt¹⁾.

Wenn man die Basis des α_5 -Körpers, ein gleichseitiges Dreieck mit dem neuen α , zu einem Quadrat erweitert, entsteht das stabilste Aggregat, ein Oktaeder, also ein Fall der tetragonalen Bipyramide. Die Zahl der Nachbarlagen hat wieder um drei zugenommen. Dreimal sind nicht benachbarte Teilchen $\sqrt{2} = 1,41 D_\alpha$ entfernt, liegen also energetisch günstiger als bei α_5 .

Erweitert man nun die Basis zu einem regelmäßigen Fünfeck, so entsteht die pentagonale Bipyramide¹⁾, das stabilste α_7 . Dabei nähern sich die beiden Spitzen auf $1,05 D_\alpha$. Es entstehen also drei und eine weitere „unvollkommene“ Nachbarlage.

Mit dem α_7 -System ist nun die Reihe der eigentlichen Bipyramiden abgeschlossen, da die Spitzen einer hexagonalen Bipyramide in der Basis-

¹⁾ Durch Anlagerung an eine Seite des Doppeltetraeders entstünde ein unregelmäßiger Körper mit drei weiteren, also insgesamt zwölf Nachbarlagen. Dabei wären die Entfernungen nicht benachbarter Bausteine wieder $1,63 D_\alpha$. Von den fünf Möglichkeiten des Si mit $15 E_\alpha$ besitzen zwei noch eine weitere annähernde Nachbarlage. Beide sind untereinander sehr ähnlich. Die Überlegenheit des im Text behandelten Modells ist leicht zu erweisen.

ebene zusammenfallen würden. Es ist überhaupt kein α_8 -System aufzubauen, das α_7 energetisch ebenso stark überlegen wäre wie dieses dem α_6 ¹⁾.

Am plausibelsten ist eine Art Bipyramide, in der die beiden Spitzen durch Leisten aus zwei Teilchen ersetzt sind. Obwohl die unvollkommene Nachbarlage des Si wegfällt, ist dieses Modell bei nicht sehr schnellem Abfall der Energiefunktion einem durch Anlagerung an Si entstehenden überlegen, weil zweimal zwei Teilchen nur $1,29 D_\alpha$ voneinander entfernt sind. Ebenso wie das andere mögliche Modell steht dieser Körper den Bipyramiden in bezug auf die Stellung sämtlicher Bausteine zum Innern und zur Oberfläche ganz nahe. Ein derartiges Modell kann aber für neun Bausteine nicht mehr gebildet werden.

6. Vergleich mit der Erfahrung.

1. *Massendefekt* (Fig. 2 und Tabelle 1). Ist es überhaupt möglich, derartige Modelle an den bekannten experimentellen Daten nachzuweisen? Dazu sind wieder die gleichen Eigenschaften heranzuziehen.

Tabelle 1. Massendefekt und Energie im Modell.
(Energiebeziehungen nicht benachbarter Teilchen sind vernachlässigt.)

Modell	Kern	Atomgewicht	Massendefekt $\times 10^4$ gegen He^4	Zahl der Nachbarlagen	Massendefekt Nachbarlage
α_2	Be^8	(8,0078)	0	1	0
α_3	C^{12}	12,0036	81	3	27
α_4	O^{16}	16,0000	156	6	26
α_5	Ne^{20}	19,9986	209	9	23,2
α_6	Mg^{24}	23,9938	296	12	24,7
α_7	Si^{28}	27,9863	410	16	25,6
α_8	S^{32}	31,9812	489	19	25,7

Die Aufbauenergien der α -Aggregate sind jetzt immerhin aus Kernprozessen und durch den Massenspektrographen so genau bestimmt, daß ein Vergleich mit dem Modell versucht werden kann. Die Existenz des Be^8 , also des ersten α -Aggregats, scheint noch nicht endgültig geklärt. Seine potentielle van der Waalssche Energie wäre so viel geringer wie bei allen späteren Aggregaten, daß analog zum Deuteron die Kinetik die Gesamtenergie weit herabdrücken oder sogar die Stabilität aufheben könnte.

¹⁾ Ohne weitere Annahmen über den Verlauf der Anziehungsfunktion ist zwischen zwei Möglichkeiten des α_8 -Systems nicht mehr zu entscheiden. Beim ersten Modell erhält man drei neue Nachbarlagen durch Aufsetzen des neuen α auf eine Seite der pentagonalen Bipyramide. Wenn man diese neuen Bausteine gegen die Ebene des Fünfecks soweit nach unten schiebt, bis es mit dem dadurch nach unten gedrängten anderen Teilchen symmetrisch zur Ebene liegt, entsteht das Modell im Text, das der tetragonalen Hemiedrie zweiter Art angehört.

Es ergibt sich also tatsächlich eine Sonderstellung des Be^8 , die von einem Modell ohne α schwer verständlich erscheint.

Die Aufbauenergie des α_4 ist nach der Näherung des Modells genau doppelt so groß wie die des α_3 . Tatsächlich ist der Massendefekt des O^{16} innerhalb der Fehlergrenzen doppelt so groß wie bei C^{12} . Zum Ne^{20} wird die Differenz O^{16} bis C^{12} nicht ganz erreicht. Da die Unterlegenheit, falls reell, nur einen Teil eines E_α beträgt (wenn man dessen Betrag aus C^{12}

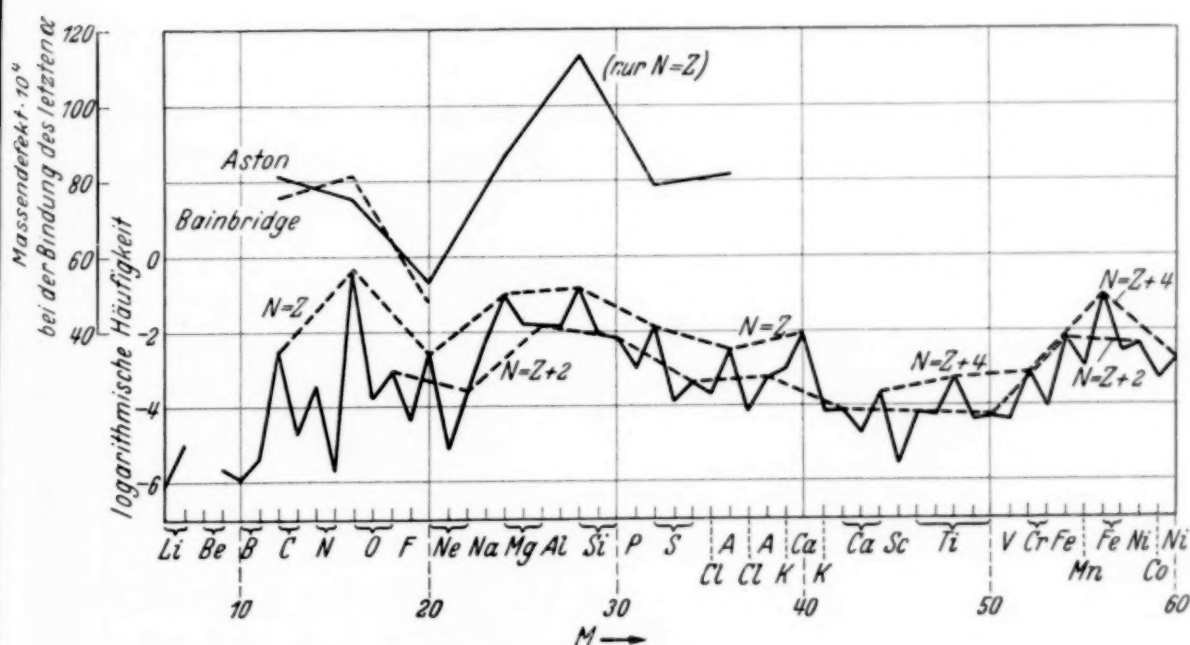


Fig. 2. Häufigkeit und Massendefekt. Häufigkeit der Elemente in Meteoriten nach I. und W. Noddack, Svensk Kemisk Tidskrift **46**, 173, 1934. Anteil der Isotopen nach O. Hahn, Chem. Ber. **70** A, 1, 1937. Für N ist die irdische Häufigkeit eingesetzt, die Werte für die Edelgase sind um einen gemeinsamen Faktor erhöht (vgl. Text). Massendefekt, ausgezogene Kurve nach F. W. Aston, Nature **137**, 613, 1936; **138**, 1094, 1936 und E. Pollard, C. J. Brasefield, l. c. Gestrichelte Kurve nach K. T. Bainbridge, E. B. Jordan, Phys. Rev. **51**, 385, 1937. Der Wert für Mg^{24} ist am wenigsten geprüft. Wählt man einen Wert von S. Flüge u. A. Krebs (Phys. ZS. **38**, 13, 1937), so kehrt sich der Kurvenverlauf zwischen Mg^{24} und Si^{28} um.

und O^{16} berechnet), so kann man sie gut der Beziehung der nicht benachbarten Teilchen zurechnen, die vielleicht einen Energieabzug bedeutet und dadurch wie bei Be^8 die Struktur lockert. Die drei Paare nicht benachbarter Teilchen stehen beim α_6 energetisch viel günstiger. Dementsprechend steigt bei gleichem Zuwachs an Nachbarlagen der Massendefekt von Mg wieder stärker an. Bei α_7 kommen nun vier, eine Nachbarlage mehr hinzu: Der Massendefekt von Si^{28} wächst tatsächlich ebenfalls mehr als bei Ne. Bei α_8 gibt das Modell wieder einen geringeren Anstieg; wirklich ist auch der Anstieg des Massendefektes geringer als bei Mg und Si. Der Verlauf des Massendefektes bis S gehorcht also dem Modell in jeder Forderung. Besonders scheinen die Täler der Kurve bei Ne und S und die

Gipfel bei O und Mg/Si außerhalb der Fehlergrenzen sichergestellt. Es ist schwer vorzustellen, wie der Bose-Statistik gehorchende Teilchen bei vollkommen ungeordneter Bewegung eine so unregelmäßige Kurve ergeben sollten.

2. *Isotopie* (Tabelle 2). Das Dasein und die Häufigkeit der Kerne, die nicht der α -Klasse angehören, würde nach dem Modell mit den Möglichkeiten zusammenhängen, unter denen sich die α -Aggregate die übrigen Neutronen und das einzelne Proton zuordnen können, also von den besonderen raumgeometrischen Formen mitbedingt werden.

Tabelle 2. Isotopie und raumgeometrische Form.

Modell	Form des Modells	Element	Isotope	$x = N - Z$
α_2	eben	Be	8, 9	0, 1
α_3	eben	C	12, 13	0, 1
α_4	monopyramidal	O	16, 17, 18	0, 1, 2
α_5	bipyramidal	Ne	20, 21, 22	0, 1, 2
α_6	bipyramidal	Mg	24, 25, 26	0, 1, 2
α_7	bipyramidal	Si	28, 29, 30	0, 1, 2
α_8	bipyramidenähnlich	S	32, 33, 34	0, 1, 2
α_9	nicht pyramidal	Ar	36, 38, 40	0, 2, 4

In den ersten beiden Aggregaten sind alle α schwächer (höchstens zweimal) gebunden als alle α in allen späteren Systemen, ebenso sind es die einzigen „ebenen“ Aggregate; sie haben gewissermaßen kein Inneres, die Kinetik eines zugeordneten Teilchens kann also nicht so in allen drei Dimensionen beschränkt werden. Tatsächlich bilden die Isotope vor Erreichung der Räumlichkeit der α -Aggregate eine besondere Gruppe, die durch die ungeraden Elemente gerader Masse am auffälligsten gekennzeichnet ist.

Von O ab sind alle α mindestens dreifach gebunden. Es treten räumliche Lücken auf: Die Aggregate haben ein Inneres. Sämtliche α liegen aber immer noch mit dem größten Teil ihrer Oberfläche auch an der Oberfläche des Aggregats. Dem entspricht die „pyramidale“ Form. Die ungeraden Elemente gerader Masse verlieren ihre Beständigkeit. Die Hauptisotope mit $Z = N$ werden von Nebenisotopen mit ein und zwei Überschußneutronen begleitet, die mindestens etwa eine Zehnerpotenz seltener sind. Von α_9 an treten zum erstenmal in den Aggregaten auch solche α -Teilchen auf, die durch die übrigen zum größeren Teil „bedeckt“ sind. Tatsächlich beginnt auch eine neue Isotopieklasse. Das geometrische Modell läßt sich also mit den Isotopieverhältnissen in eine vernünftige Beziehung bringen.

3. *Häufigkeit* (Fig. 2). Mittelbar äußern sich die Energiebeziehungen bei der Bildung von α -Aggregaten in der Häufigkeit der Atomarten. Es kann natürlich nur über Verhältnisse der Häufigkeit von α -Aggregaten etwas ausgesagt werden, also nichts über die Häufigkeit von He selbst. Die Kerne bis etwa zum Sauerstoff sind allerdings mit Vorsicht zu betrachten, da sie einer nachträglichen Zerstörung durch Protonen ausgesetzt gewesen sein können^{1,2)}. Der Aufbau des α_2 erzeugt modellmäßig viel weniger Energie als alle folgenden. Tatsächlich ist Be^8 mindestens sehr selten, wenn nicht unbeständig; schon eine nicht sehr große Energie löst auch seinen Begleiter Be^9 in $2\alpha + n$ auf; trotzdem ist dieser Kern aber nicht so selten in der Natur vorhanden, so daß das Zurücktretten von Be^8 nicht etwa auf Zertrümmerung durch Protonen allein zurückzuführen ist. Die gedachte Reaktion α_2 zu α_3 gibt bereits die doppelte Energie ab wie die Bildung von α_2 : C^{12} ist wirklich um Größenordnungen häufiger. Zum α_4 führt die andert-halb-fache Energie wie zu α_3 , gemäß dem Modell: O^{16} ist wiederum mehr als zwei Zehnerpotenzen häufiger als C^{12} und, als der oben geschilderte modellmäßige Abschluß, der häufigste sekundäre Kern im Kosmos.

In der neuen Gruppe steigt die Energiedifferenz zunächst nicht weiter. Eine Extrapolation der Häufigkeit des Neons nach der Harkinsschen Regel gibt das gleiche Ergebnis wie eine allgemeine Betrachtung der Häufigkeiten der Edelgase³⁾. Jedenfalls bleibt der Wert unter demjenigen von O und Mg. Der modellmäßigen Benachteiligung entspricht also eine relative Seltenheit von Ne^{20} . Übrigens ist es bei den einfachen Aufbauverhältnissen im isobarenfreien Gebiet bis zur Masse 36 plausibel, daß die Häufigkeit der Nebenisotope mit den Häufigkeiten der Hauptisotope, zwischen denen sie stehen, gesetzmäßige Beziehungen zeigt, ähnlich wie die Harkinssche Regel. Für die bekannten Häufigkeiten ist das tatsächlich der Fall. Für Ne, ebenso für das vielleicht protonenempfindliche Be und C, werden dadurch die angesetzten Häufigkeitsverhältnisse bestätigt.

Infolge der Annäherung der nicht benachbarten Teilchen ist die Energiedifferenz α_6/α_5 größer als bei α_5/α_4 . Tatsächlich ist Mg^{24} häufiger als Ne^{20} . Durch das Auftreten der zusätzlichen unvollkommenen Nachbar-ge setzt sich dieser Anstieg zum α_7 fort. Silicium ist deswegen wirklich noch häufiger und — ähnlich wie Sauerstoff und Eisen — als Abschluß einer geometrischen Entwicklung neben diesen beiden Stoffen der häufigste

¹⁾ R. d'E. Atkinson, F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **54**, 656, 1929. —

²⁾ C. F. v. Weizsäcker, Phys. ZS. **38**, 176, 1937. — ³⁾ Vgl. C. F. v. Weizsäcker, ebenda **38**, 623, 1937.

sekundäre Kern. Dem geringeren Energiezuwachs im Modell α_8 entspricht eine wieder geringere Häufigkeit des Schwefels in der Natur.

Während so die Häufigkeiten der reinen α -Kerne mit dem geometrischen Modell zu erklären sind, zeigt sich zugleich ein Zusammenhang zwischen Häufigkeit und Massendefekt, wenn man von α als Baustein ausgeht. Dadurch wird die Annahme bestätigt, daß die Häufigkeit ein Ausdruck der Bindungsverhältnisse sei. Geht man von den einfachen Bausteinen aus, so schrumpfen die Differenzen der Massendefekte der α -Aggregate gegenüber dem Massendefekt des α gegen H und n so sehr zusammen, daß man zunächst auf ihre Bedeutung für die Häufigkeit nicht gefaßt ist. Durch ihren regelmäßigen Rhythmus zeigen aber gerade die größeren Differenzen der Massendefekte der Nebenisotope, daß sie für die Struktur des Atomkernrumpfes von geringerer Bedeutung sind.

7. Schluß.

Wenn es so möglich scheint, im Gebiet der reinen α -Kerne, also für die Kerne von $M = 8$ bis $M = 36$, die beobachteten Abweichungen von einer kontinuierlichen Entwicklung qualitativ zu erklären und, soweit es bei einer einfachen Betrachtung des angewandten Modells sinnvoll erscheint, quantitative Zusammenhänge aufzusuchen, mag es wesentlich sein, daß das geschieht, ohne irgendwelche Annahmen außer den schon bisher allgemein diskutierten zu machen. Selbst die Ordnung zu Strukturen, die ja in Analogie zu den Flüssigkeiten als eine außerordentlich naheliegende Folgerung erscheint, ist vor dem Erscheinen dieser Arbeit zuletzt noch von Bethe und Bacher (l. c.) diskutiert worden.

Eine solche Freiheit von neuen Hypothesen ist in dem Gebiet nicht mehr möglich, in welchem die $4n$ -Kerne keine reinen α -Elemente mehr darstellen können. Es muß also versucht werden, in einer ähnlichen Weise wie im Anfang dieser Arbeit für die α -Aggregate, durch eine Systematisierung bekannter Kerneigenschaften, also hier der Isotopie, ein Ordnungsprinzip zu finden, das im Rahmen der kerntheoretischen Möglichkeiten plausibel erscheint. Damit wären die Voraussetzungen für eine gewisse Gliederung der höheren Atomkerne gegeben¹⁾.

Es ist eine Freude für mich, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Signer in Bern, für seine unermüdliche Anteilnahme, und Herrn Dr. C. F. v. Weizsäcker für wertvolle Anregungen und Diskussionen meinen Dank aussprechen zu dürfen.

¹⁾ W. Wefelmeier, l. c.

Untersuchungen über die Funken der elektrolytischen Ventilwirkung.

Von A. Güntherschulze und Hans Betz.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1937.)

1. Bei der Formierung elektrolytischer Ventilanoden vermag trotz einsetzenden Funkenspiels die Spannung, wenn auch langsamer, weiter zu wachsen, weil die Funken durch die elektrolytisch gebildete Gasblase gelöscht werden, ehe sie die Spannung wesentlich zu senken vermögen. Der Betrag der Absenkung bestimmt die übrigbleibende Formierungsgeschwindigkeit. — 2. Die Maximalspannung ist diejenige Spannung, bei welcher die schützende Gasblase von der Entladung durchschlagen wird, so daß sie ihre Schutzwirkung verliert. Daraus folgt, daß bei einer Elektrolytkathode die Mindestdurchbruchsspannung dem Logarithmus der Verdünnung des Elektrolyten proportional ist. — 3. Bis etwa 600 Volt ist die Maximalspannung vom Druck unabhängig. Darüber hinaus kann bei Atmosphärendruck wesentlich weiter formiert werden als bei geringem Gasdruck, weil bei letzterem die Schutzwirkung der Gasblase vollständig verschwindet, während bei sehr verdünnten Elektrolyten (wie sie für hohe Spannungen erforderlich sind) trotz Durchschlagens der Gasblase bei Atmosphärendruck immer noch eine gewisse Schutzwirkung übrigbleibt.

1. *Gradient b.* Bekanntlich steigt bei der Formierung einer Ta-Anode mit konstanter Stromdichte die Spannung mit der Einschaltdauer nach Fig. 1 an. Der dabei durch die Ta_2O_5 -Schicht fließende Strom ist teils ein Elektronen-, teils ein Ionenstrom. Aus der Dicke der Oxydschicht und dem elektrochemischen Äquivalent läßt sich berechnen, welches die maximal mögliche Geschwindigkeit des Spannungsanstieges sein würde, wenn nur ein Ionenstrom flösse. Der Vergleich dieses berechneten Wertes mit der gemessenen Formierungsgeschwindigkeit ergibt die quantitative Aufteilung des Gesamtstromes in Elektronen- und Ionenstrom. Ihr Verhältnis ist von der an der Schicht liegenden Feldstärke abhängig. Bei Verringerung

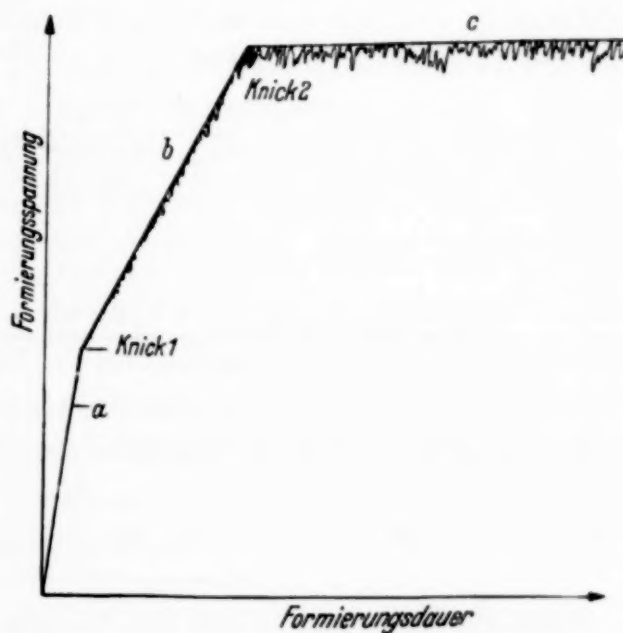


Fig. 1. Schematische Darstellung des Spannungsanstieges an einer Ta-Anode während der Formierung.

dieser Feldstärke nimmt der Anteil des Elektronenstromes sehr schnell auf Kosten des Ionenstromes zu.

Bei Knick 1 setzt in der Regel schlagartig und sehr genau reproduzierbar Funkenspiel ein. Hätte die Oxydschicht zwei Metallelektroden, so würden diese Funken zum Zusammenbruch der Spannung führen. Hier bewirken sie nur eine geringfügige Spannungssenkung. Die Ursache dafür liegt wohl darin, daß der sich auf den Funken konzentrierende Strom momentan eine Gasblase erzeugt, die die Funkenbahn vom Elektrolyten trennt. Sobald das Funkenspiel begonnen hat, steigt die Spannung in der Regel weiter proportional der Einschaltdauer, aber beträchtlich langsamer an als früher. Für diesen langsamen Anstieg kann in der gleichen Weise wie vorhin die Aufteilung in Elektronen- und Ionenstrom berechnet werden. Weiter kann aus dem eingangs erwähnten Zusammenhang zwischen Feldstärke und dieser Aufteilung ermittelt werden, welche mittlere Feldstärke jetzt noch an der Oxydschicht liegt.

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ ist auf S. 372 für den Ionenstrom des Ta die Formel angegeben:

$$\gamma_+ = \frac{e^{2,20 \cdot 10^{-6}} \mathfrak{E}}{2,512 \cdot 10^{11}}.$$

Mit ihrer Hilfe berechnet sich folgender Zusammenhang zwischen der Feldstärke \mathfrak{E} und der formierenden Stromdichte γ_+ . Wird die Schichtdicke der Ta-Schicht gleich 133μ gesetzt, so wird die Spannung U an der Zelle bei der Formierungsstromdichte $\gamma_+ = 1 \text{ mA}$ gerade 200 Volt. Tabelle 1 läßt dann unmittelbar erkennen, wie weit die Spannung sinken muß, damit die Formierungsstromdichte und damit zugleich die Formierungsgeschwindigkeit um die angegebenen Beträge abnehmen.

Tabelle 1.

γ_+	\mathfrak{E}	U	Differenz
1000 $\mu \text{ Amp./cm}^2$	$15,08 \cdot 10^{-6} \text{ Volt/cm}$	200 Volt	—
500	14,77	196	4,0 Volt
200	14,33	190,2	9,8
100	14,03	186,0	14,0

Sinkt die Feldstärke \mathfrak{E} um die in Tabelle 1 angegebenen Beträge, so nimmt auch γ_+ ab. Da die Stromdichte aber beim Versuch konstant gehalten wird, muß die Feldstärke wieder etwas vergrößert werden. Die Differenzen sind also in Wirklichkeit noch kleiner, als in der Tabelle 1 angegeben. Da

¹⁾ A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **92**, 367, 1934.

jedoch γ_- sehr viel langsamer abnimmt als γ_+ und genaue Werte nicht vorliegen, sei diese Korrektur vernachlässigt. Denn die Werte der Tabelle 1 sollen nur die Größenordnungen anschaulich machen. Dann zeigt die Tabelle, daß bei Ta eine Spannungsabsenkung von der Größenordnung 4 Volt oder 2% bereits die Stromdichte γ_+ und damit auch die Formierungsgeschwindigkeit auf die Hälfte, eine Spannungsabsenkung um 10 Volt sie auf ein Fünftel verringert.

In der folgenden Tabelle 2 sind für einige Fälle die Verhältnisse $\frac{\text{grad } b}{\text{grad } a}$ und die zugehörigen Spannungsabsenkungen nach Tabelle 1 zusammengestellt. Diese Rechnung zeigt, daß eine ziemlich geringfügige Absenkung der Feldstärke bereits zu der beobachteten stärkeren Abnahme der Formierungsgeschwindigkeit führt.

Tabelle 2. Tantal.

Elektrolyt n	Spannung Volt	$\frac{\text{grad } b}{\text{grad } a}$	Differenz U Volt	Differenz U %
NaOH (0,36 äq. n)	160	0,54	2,5	1,6
(0,18 äq. n)	155	0,25	6,0	3,9
NaAlO ₂ (0,2 mol n)	290	0,54	3,8	1,3
(0,02 mol n)	420	0,10	29	6,9
C ₆ H ₈ O ₇ (1 mol n)	300	0,13	18	6,0
(0,5 mol n)	280	0,14	16	5,7

Warum bei einer ganz bestimmten, sowohl vom Elektrolyten wie vom Ventilmetal abhängenden Spannung plötzlich Funkenspiet einsetzt, ist immer noch völlig dunkel.

Aber wir wissen jetzt wenigstens, weshalb die Schicht trotz des Funkenspiets noch weiter zu wachsen vermag. Die Funken werden durch die Gasblase wieder gelöscht, ehe die Spannung durch sie soweit gesenkt werden kann, daß eine Weiterformierung unmöglich wird.

Die Frage, woher denn die zur Erzeugung der Gasblase nötigen Elektrizitätsmengen bei einer Spannungsabnahme von nur etwa 10 Volt kommen, beantwortet sich durch Hinweis auf die sehr große elektrostatische Kapazität der Schicht.

Daß die Spannung während des Funkenspiets mit konstanter Geschwindigkeit weitersteigt, erscheint hiernach verständlich. Es ist offenbar eine ganz bestimmte Elektrizitätsmenge nötig, um den Funken durch die Gasblase zu unterdrücken. Da nun die Kapazität der Schicht umgekehrt proportional der Formierungsspannung ist, so muß die Spannungsabsenkung

proportional der Spannung sein, d. h. die an der Schicht übrigbleibende Feldstärke und damit die Formierungsgeschwindigkeit konstant sein.

Doch spielen hier offenbar noch weitere Einflüsse hinein. Denn die Formierungsgeschwindigkeit zeigt, wie Fig. 2 erläutern möge, nach dem Funkenknick eine große Mannigfaltigkeit. Nach Fig. 2 steigt sie nach dem Knick zunächst mit dem konstanten Gradienten von 2,4 Volt/Min. mA bis

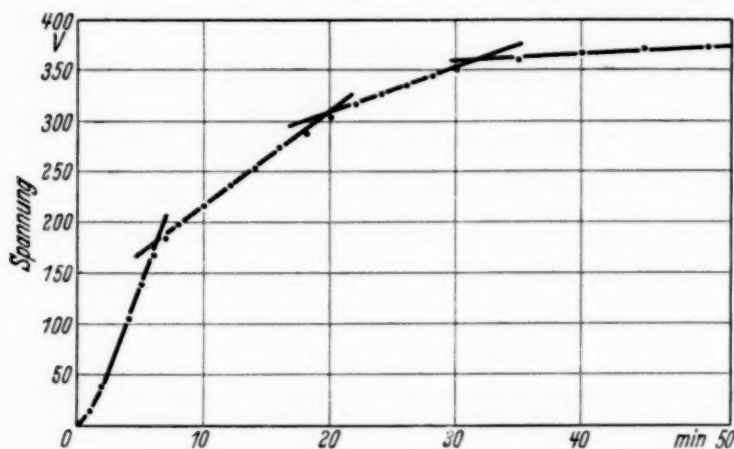


Fig. 2. Formierungskurve von Ta in K_2CO_3 bei einer Stromdichte von 4 mA/cm².

305 Volt an, dann sinkt plötzlich der Gradient auf den Wert 1,07 Volt pro Min.mA und bleibt bis zum Erreichen der Maximalspannung bei 365 Volt konstant.

2. *Die Maximalspannung.* Diese Erklärung des Gradienten b führt auf die weitere Frage, weshalb denn bei einer zweiten, sehr gut definierten Spannung, der Maximalspannung, das weitere Steigen der Spannung aufhört und so die bei den gegebenen Variablen größtmögliche Spannung erreicht wird und nicht überschritten werden kann.

Es liegt sehr nahe, diese Frage mit der Erklärung zu beantworten: die Maximalspannung ist diejenige Spannung, die ausreicht, die schützende Gasblase zu durchschlagen. Sobald dieses geschieht, wird die Gasblase zunächst unfähig, ihre Schutzwirkung auszuüben. Die Spannung bricht viel stärker zusammen als zuvor, die Feldstärke sinkt soweit ab, daß der weiterformierende Ionenstrom verschwindend gering wird. Erst wenn die Gasblase sich durch thermische Ausdehnung soweit vergrößert hat, daß die Spannung nicht mehr ausreicht, sie mit einer Entladung zu durchsetzen, muß der Funke wieder erlöschen. Aus dieser Vermutung folgt, daß auch bei der Maximalspannung eine geringfügige Weiterformierung bestehen bleiben muß, weil ja der Ionenstrom bei Absenkung der Feldstärke zwar gering, aber nicht Null wird. Das bestätigt die Beobachtung auch. Bei

langdauernder Einschaltung wird ein ganz langsames Weitersteigen der Maximalspannung deutlich.

Nun gibt es ein sicheres Kennzeichen dafür, ob die Gasblase durchschlagen wird oder nicht. Sie ist stets feuchtigkeitsgesättigt. Infolgedessen entsteht in ihr beim Durchschlag Wasserstoff. Dieser ist aber an der Purpurfarbe seiner Linie H_{α} ohne weiteres zu erkennen. Allerdings nicht bei Atmosphärendruck. Wohl aber, wenn der Druck bis auf den Dampfdruck des auf 0°C befindlichen Elektrolyten verringert wird.

Dabei ist dann offenbar noch die Feststellung nötig, daß die Maximalspannung vom Druck unabhängig ist. Die Versuche ergaben, daß das bei mäßigen Maximalspannungen der Fall ist. Bei sehr hohen über 1000 Volt liegenden treten Abweichungen auf, die weiter unten besprochen werden.

Nun zeigten die Versuche in der Tat bei Maximalspannungen bis zu etwa 350 Volt, daß tatsächlich der Eintritt der Maximalspannung mit dem Beginn der Purpurfunken zusammenfiel. Damit ist der Beweis erbracht, daß die Maximalspannung diejenige Spannung ist, bei welcher die Schutzblase des Oxydfunkens durchschlagen wird, so daß ein Gasfunke zustande kommt.

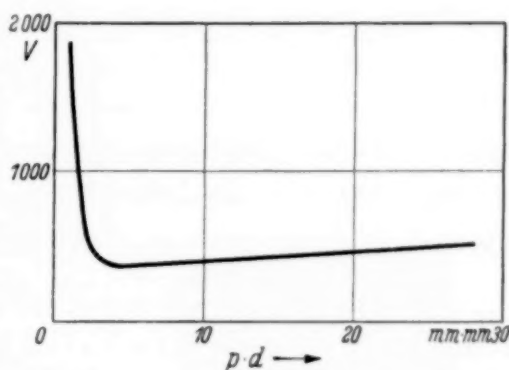


Fig. 3. Durchschlagsspannung von Funken in Luft in Abhängigkeit von $p \cdot d$.

Nun gilt für Funken in Gasen das Paschensche Gesetz, wonach die Durchschlagsspannung eine Funktion von $p \cdot d$ ist, die bei einem bestimmten $p \cdot d$ gemäß Fig. 3 ein Minimum durchläuft. Beim Durchschlag der Schutzblase ist nun p annähernd konstant, d dagegen wächst vom Wert Null an schnell an. Folglich wird die Gasblase stets bei der Mindestspannung durchschlagen. Es ist bekannt, daß diese Mindestspannung von Gasart und Kathodenmaterial abhängt und praktisch gleich dem normalen Kathodenfall ist. Die Gasart ist hier konstant. Ferner dürfen wir wohl annehmen, daß der Spannungsverlust in dem weißglühenden Funkenkanal des Oxyds geringfügig ist, so daß praktisch die gesamte Spannung an der Gasblase liegt. Dann ergibt sich die wichtige Tatsache:

Die Maximalspannung ist die Mindestdurchbruchsspannung von nassem Sauerstoff in Abhängigkeit vom Kathodenmaterial. Die Kathode aber ist der Elektrolyt. Nun war gezeigt worden, daß die Maximalspannung dem Logarithmus der Verdünnung des Elektrolyten proportional ist. Folglich muß auch die Mindestdurchbruchsspannung dem Logarithmus proportional

sein. Dabei geht sie ganz erstaunlich weit herunter. In konzentrierten NaOH-Lösungen wurden Maximalspannungsfunken bei 35 Volt beobachtet.

Hierbei ist jedoch noch eins fraglich. Während in den meisten Elektrolyten, die keine metallhaltigen Ionen haben, bei gleicher Konzentration die Maximalspannung annähernd gleich hoch liegt, wird sie in einem für jedes metallhaltige charakteristische Anion zum Teil sehr großem Maße unter diesen Mittelwert erniedrigt. Bei Pt-haltigen Anionen beispielsweise bis unter 20 Volt.

Dazu möchten wir die Vermutung äußern, daß in diesem Fall ein anderer Mechanismus vorliegt. Anscheinend wird hier zunächst durch diese Anionen das Funkenspiel in der Oxydschicht sehr erleichtert, so daß es sehr früh einsetzt. Weshalb bleibt ebenso dunkel, wie der ganze Einsatz des Oxydfunkenspiels überhaupt. Es kann aber vermutet werden, daß, sobald ein derartiger Oxydfunken einsetzt, jetzt die Weiterformierung unmöglich wird, weil dieser Oxydfunken aus den metallhaltigen Anionen das Metall ausfällt. Dieses setzt sich auf das Oxyd und wirkt als eine die Spannung stark verringernde sekundäre Kathode. Daß bei Berührung der Oxydschicht mit Metall die Spannung zusammenbricht, ist bekannt¹⁾.

3. Einfluß des Luftdruckes auf Funkenbildung und Maximalspannung. Wurde Ta bei 0° C in 0,01 n NaOH formiert, das eine Mal bei Atmosphärendruck, das andere Mal, während soweit gepumpt wurde, wie möglich, so ergab sich, daß bis in die Nähe der Maximalspannung, d. h. bis die Funken im Vakuum rote Fackeln wurden, die Formierung praktisch gleich schnell vor sich ging. Bis dahin hat der Luftdruck keinerlei Einfluß. Sobald aber Fackelbildung einsetzt, verringert diese infolge der günstigeren Gasentladungsbedingungen bei geringem Druck die Spannung soweit, daß jetzt keine Weiterformierung mehr stattfinden kann. Die Maximalspannung wird bei 700 Volt erreicht, während es bei Atmosphärendruck möglich ist, sie langsam bis auf 1770 Volt in die Höhe zu treiben, weil die Löschwirkung der Gasblase bei den großen Verdünnungen immer noch groß bleibt, selbst wenn sie durchschlagen wird.

Im Einklang hiermit steht, daß, wenn in eine Zelle, die im Vakuum ihre Maximalspannung erreicht hat, Luft von Atmosphärendruck eingelassen wird, sie sich sogleich weiter formiert. Wird dann, nachdem eine höhere Spannung erreicht ist, wieder evakuiert, so fällt die Spannung unter kräftiger Fackelbildung sogleich wieder ab.

¹⁾ A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **68**, 145, 1931.

Wird nach Erreichen eines bestimmten Formierungszustandes, einer bestimmten Schichtdicke, der Druck meßbar geändert, so ergibt sich bei

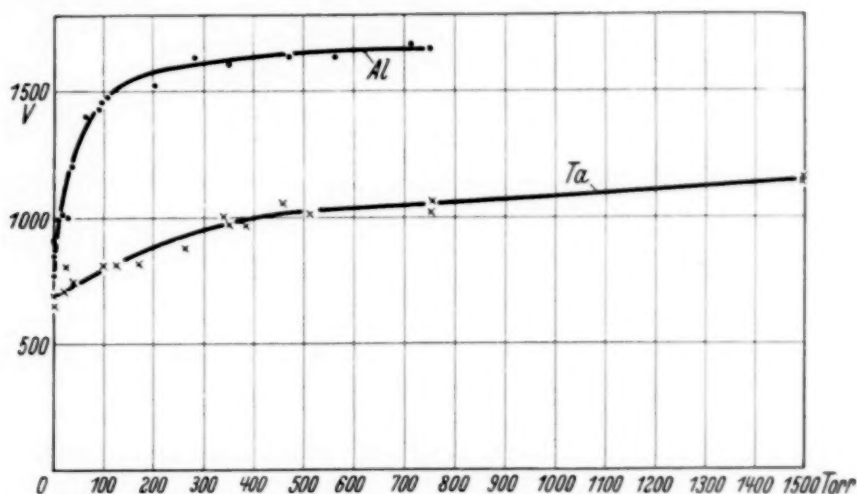


Fig. 4. Abhängigkeit der Maximalspannung von Ta und Al vom Luftdruck.

konstant gehaltener Stromstärke der in Fig. 4 wiedergegebene Zusammenhang zwischen Maximalspannung und Druck. Die Fig. 4 zeigt, daß bei Ta ein allmähliches, bei Al ein wesentlich größeres und schärferes Ansteigen mit zunehmendem Druck vorliegt.

Ferner zeigt Fig. 5 die Photographie einer Fackel. Das Auffallende an den Fackeln ist, daß sich die Entladung einen sehr langen Weg durch das Gas hindurch sucht, um schließlich, wie Fig. 5 zeigt, bei *b* in den Elektrolyten überzugehen, anstatt dieses unmittelbar neben der Anode bei *a* zu tun. Der Grund ist wohl der, daß hier keine einfache Glimmentladung vorliegt, sondern eine Entladungsform, bei welcher ein Punkt der Kathode sich in einem besonderen elektronenliefernden Zustand befindet. Dieser Punkt wird aber mit der aufsteigenden Gasblase in die Höhe gerissen und zwingt die Entladung zu folgen. Bei Lichtbogen mit Metallkathode ist das ja bekannt, aber daß es hier bei Stromstärken von 30 mA und einer Wasserkathode geschieht, ist auffallend.

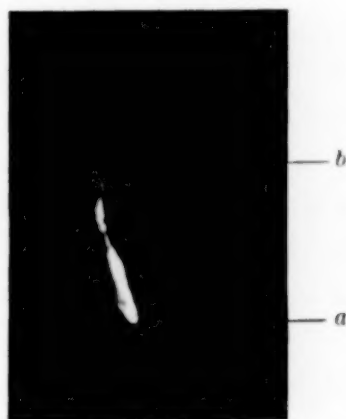


Fig. 5. Photographie eines Maximalspannungsfunkens von Al bei 1350 Volt und 30 mA. (Raum über dem Elektrolyten bis auf den Dampfdruck des Wassers evakuiert.)

Anlagerungsprozesse durch schnelle Protonen.

Von W. Gentner in Heidelberg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1937.)

Die Elemente Li, B, F, Na und Al wurden mit Protonen bis zu 600 ekV beschossen und die Anregungskurven der entstehenden γ -Strahlen mit ihren Resonanzstellen ausgemessen. Auf die Härte der γ -Strahlung konnte aus Koinzidenzmessungen an den Sekundärelektronen geschlossen werden. Im allgemeinen handelt es sich bei diesen Reaktionen um eine Anlagerung des Protons mit Ausstrahlung der freiwerdenden Energie in einem oder mehreren Quantenübergängen. Für Li wurde auch unterhalb der ersten Resonanzstufe von 440 kV noch mit Sicherheit dieselbe 17 e-MV-Strahlung nachgewiesen und ihr stetiger Anstieg zwischen 100 und 300 kV verfolgt. An diese Tatsache anknüpfend wird mit Hilfe von absoluten Ausbeutebestimmungen die Frage nach dem allgemeinen Verlauf einer Anregungsfunktion für Anlagerungsprozesse näher diskutiert.

In früheren Mitteilungen¹⁾ wurde bereits von einigen Ergebnissen über die Erzeugung von γ -Strahlen berichtet, die bei der Beschießung von leichten Elementen mit schnellen Protonen auftreten. Diese Ergebnisse sind jetzt vervollständigt und die Messungen auf weitere Elemente ausgedehnt worden; außerdem wurde mit der Koinzidenzmethode nach Bothe und Kolhörster²⁾ die mittlere Energie der ausgesandten γ -Strahlung gemessen. Die beschossenen Elemente Li, B, F, Na, Al sind so ausgesucht, daß bei der Anlagerung des Protons ein Endkern aus der 4 *n*-Reihe entsteht, deren Glieder besonders große Massendefekte aufweisen. Mit Hilfe der genauen Anregungsfunktion, der Härtebestimmung der γ -Strahlen und einer Abschätzung der absoluten Ausbeute, die gelegentlich der Versuche über den Kernphotoeffekt ausgeführt wurde³⁾, war die Möglichkeit gegeben, Genaueres über das Wesen der verschiedenen Reaktionen und die Verhältnisse bei den konkurrierenden Prozessen der Elemente Li und B zu erfahren.

Versuchsanordnung. Die schnellen Protonen wurden mit der schon früher beschriebenen Anlage⁴⁾ erzeugt. Die Stromstärke des Kanalstrahls betrug 30 bis 40 μ Amp., ohne magnetische Zerlegung. Aus Messungen an

¹⁾ W. Gentner, Naturwissensch. **25**, 12, 1937; W. Bothe u. W. Gentner, ZS. f. Phys. **104**, 685, 1937. — ²⁾ W. Bothe u. W. Kolhörster, Naturwissensch. **16**, 1045, 1928; ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929. — ³⁾ W. Bothe u. W. Gentner, ZS. f. Phys. **106**, 236, 1937. — ⁴⁾ W. Bothe u. W. Gentner, ebenda **104**, 685, 1937.

Resonanzstellen konnte geschlossen werden, daß der Protonenanteil rund 80% betrug. Die entstehende γ -Strahlung wurde unter 90° mit Zählrohren beobachtet (Fig. 1). Bei der großen Härte der γ -Strahlung erwies es sich in verschiedenen Fällen als vorteilhaft, auch die Anregungskurve mit zwei in Koinzidenzschaltung befindlichen Zählrohren zu messen, da dadurch der Nulleffekt verringert werden konnte. Die beiden Zählrohre befanden sich in einem Bleikasten zum Schutz gegen die in der Röhre entstehende Röntgenstrahlung. Die Zählrohre hatten eine Wandstärke von 0,15 mm Al, und die von ihnen gezählten Elektronen wurden in 2 cm Al ausgelöst, so daß auch für die härteste γ -Strahlung praktisch Sättigungsdicke vorhanden war. Die Härte der verschiedenen γ -Strahlungen wurde aus den Absorptionskurven der Sekundärelektronen in Al-Absorber mit Hilfe der Halbwertdicken errechnet. Wie auch weiter unten näher ausgeführt, ergaben die von Delsasso, Fowler und Lauritsen¹⁾ mit der Wilson-Kammer neuerdings genauer ausgemessenen γ -Strahlungen von Li ($h\nu = 17,2$ e-MV) und F ($h\nu = 6,0$ e-MV) eine Halbwertdicke in Al von 7,0 bzw. 2,5 mm. Mit dem schon aus der Messung von Bothe und Becker²⁾ bekannten Wert von 1,0 mm Al für die ThC''-Strahlung ($h\nu = 2,65$ e-MV) erhält man somit im Gebiet von 2,6 bis 17 e-MV eine vollständige Proportionalität zwischen Halbwertdicke und Quantenenergie, so daß aus den Halbwertdicken der anderen γ -Strahlungen, die sämtlich in diesem Gebiet liegen, mit ziemlicher Sicherheit auf die mittlere Quantenenergie geschlossen werden konnte. Allerdings stellt diese mittlere Quantenenergie bei einer stark inhomogenen Strahlung einen Wert dar, der zugunsten der größeren Quantenenergien verschoben ist, da die Nachweiswahrscheinlichkeit mit zunehmender Quantenenergie ansteigt. In Fig. 2 sind sämtliche Absorptionskurven der Sekundärelektronen wiedergegeben, die bei der Beschießung der betreffenden Elemente mit schnellen Protonen auftreten. Die zugehörigen Prozesse sind im folgenden einzeln besprochen.

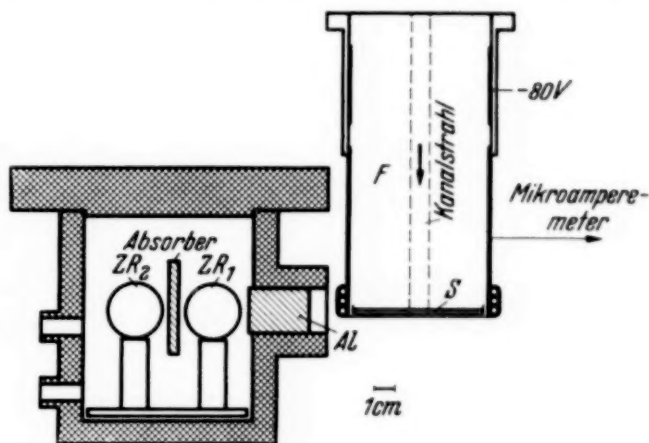


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Messung der γ -Strahlen. (F = Faraday-Käfig zur Messung des Kanalstrahls, S = bestrahlte Substanz. Z · R₁ und Z · R₂ = zwei in Koinzidenz geschaltete Zählrohre.)

Wie auch weiter unten näher ausgeführt, ergaben die von Delsasso, Fowler und Lauritsen¹⁾ mit der Wilson-Kammer neuerdings genauer ausgemessenen γ -Strahlungen von Li ($h\nu = 17,2$ e-MV) und F ($h\nu = 6,0$ e-MV) eine Halbwertdicke in Al von 7,0 bzw. 2,5 mm. Mit dem schon aus der Messung von Bothe und Becker²⁾ bekannten Wert von 1,0 mm Al für die ThC''-Strahlung ($h\nu = 2,65$ e-MV) erhält man somit im Gebiet von 2,6 bis 17 e-MV eine vollständige Proportionalität zwischen Halbwertdicke und Quantenenergie, so daß aus den Halbwertdicken der anderen γ -Strahlungen, die sämtlich in diesem Gebiet liegen, mit ziemlicher Sicherheit auf die mittlere Quantenenergie geschlossen werden konnte. Allerdings stellt diese mittlere Quantenenergie bei einer stark inhomogenen Strahlung einen Wert dar, der zugunsten der größeren Quantenenergien verschoben ist, da die Nachweiswahrscheinlichkeit mit zunehmender Quantenenergie ansteigt. In Fig. 2 sind sämtliche Absorptionskurven der Sekundärelektronen wiedergegeben, die bei der Beschießung der betreffenden Elemente mit schnellen Protonen auftreten. Die zugehörigen Prozesse sind im folgenden einzeln besprochen.

¹⁾ L. A. Delsasso, W. A. Fowler u. C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **51**, 391, 527, 1937. — ²⁾ H. Becker u. W. Bothe, ZS. f. Phys. **76**, 421, 1932.

Lithium. Die Anregungsfunktion der γ -Strahlung bei der Beschließung von Li mit Protonen ist bereits von Hafstad, Heydenburg und Tuve¹⁾ genau ausgemessen worden. Diese Anregungsfunktion ist von Herb, Kerst und McKibben²⁾ bis 2 e-MV verlängert worden. Daraus ergibt

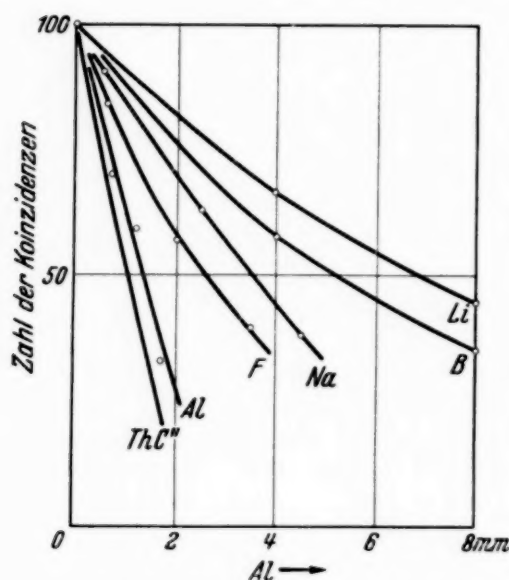
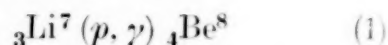


Fig. 2. Absorptionskurven der Sekundärelektronen.

sich, daß nur zwei deutliche Resonanzstellen vorhanden sind. Nach den ersteren Autoren setzt die γ -Strahlung mit Resonanz bei 440 kV ein und eine zweite breitere Resonanz ist noch bei rund 1 e-MV vorhanden. Aus den Energiemessungen [der γ -Strahlen von Delsasso, Fowler und Lauritsen³⁾ und den bekannten Massen der eingehenden Kerne muß man schließen, daß die Reaktion



vorliegt und daß die gesamte Energie von rund 17 e-MV in mindestens 75% der Fälle in einem direkten

Übergang ausgestrahlt wird. Daneben soll mit 25% Häufigkeit auch der Übergang nach dem bekannten Anregungszustand bei Be^8 bei ~ 3 e-MV nach der Reaktion

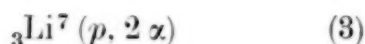


vorkommen mit einer γ -Strahlung von rund 14 e-MV.

Wir hatten bereits früher mitgeteilt⁴⁾, daß auch unterhalb der ersten Resonanzstufe von 440 kV, die wir ebenfalls beobachteten, noch eine schwache γ -Strahlung derselben Härte bis herab zu 200 kV beobachtet werden kann. Die Anregungsfunktion dieser γ -Strahlung ist jetzt mit erhöhter Intensität und verbesserter Meßmethodik im Gebiet von 100 bis 300 kV nochmals aufgenommen worden. Die Ergebnisse dieser Meßreihe sind in Fig. 3 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die γ -Strahlung von 100 bis 300 kV Röhrenspannung einen stetigen Anstieg aufweist und keine Resonanz zu bemerken ist, wie aus den ersten Messungen mit geringer Intensität geschlossen wurde. Andererseits wurde bei 300 kV, also weit von der ersten Resonanzstufe (440 kV), und bei 550 kV die Energie der γ -Strahlung mit

¹⁾ L. R. Hafstad, N. P. Heydenburg u. M. A. Tuve, Phys. Rev. **50**, 504, 1936. — ²⁾ R. G. Herb, D. W. Kerst u. J. L. McKibben, ebenda **51**, 691, 1937. — ³⁾ Siehe Note 1, S. 355. — ⁴⁾ Siehe Note 1, S. 354.

der Koinzidenzmethode bestimmt, und in beiden Fällen ergab sich die gleiche Halbwertdicke von 7,0 mm, was einer γ -Strahlung von rund 17 e-MV entspricht. Es handelt sich also oberhalb wie unterhalb um dieselbe Reaktion (1). Die geringen Härteunterschiede, die schon allein wegen der verschiedenen Protonengeschwindigkeiten auftreten sollten, konnten natürlich nicht nachgewiesen werden. Vergleicht man die Anregungsfunktion der γ -Strahlung (Fig. 3) mit der Anregungsfunktion des konkurrierenden Prozesses



zwischen 100 und 300 kV, so findet man für den Verlauf beider Funktionen volle Übereinstimmung. Reaktion (1) und (3) besitzen mithin in diesem Gebiet ein konstantes Verzweungsverhältnis.

Die absolute Ausbeute für Prozeß (3) beträgt in dicker Schicht bei 300 kV nach Herb, Parkinson und Kerst¹⁾ in guter Übereinstimmung mit anderen Autoren $16,7 \cdot 10^{-9}$. Die Ausbeute an γ -Quanten beträgt bei den gleichen Verhältnissen und 300 kV nach unseren Messungen rund $2 \cdot 10^{-10}$. Mithin beträgt bei der Beschießung von Li^7 mit Protonen unterhalb der ersten Resonanzstufe die Häufigkeit der (p, γ) -Prozesse rund 1% der parallel ablaufenden $(p, 2\alpha)$ -Prozesse. Dieses Verhältnis verschiebt sich erst beim Überschreiten der Resonanzstufe von 440 kV, und zwar beträgt bei 550 kV der Anteil der (p, γ) -Reaktion rund 8% der $(p, 2\alpha)$ -Reaktion.

Andererseits weisen die Anregungskurven von Hafstad, Heydenburg und Tuve²⁾ und ebenso die von Herb, Kerst und McKibben³⁾ sowohl zwischen den Resonanzstufen von 440 und 1000 kV als auch oberhalb der letzteren einen stetigen Anstieg der γ -Strahlenintensität auf, der große Ähnlichkeit mit dem Anstieg der Ausbeute an α -Teilchen in diesem Gebiet hat, wenn man von der Verlagerung in der Ordinatenrichtung absieht. Dieses Verhalten kann dahin gedeutet werden, daß für die *differentielle* Anregungskurve (dünne Schicht Li) das Verzweungsverhältnis zwischen der $(p, 2\alpha)$ - und der (p, γ) -Reaktion auch oberhalb der Resonanzstellen im wesentlichen erhalten bleibt mit Ausnahme der engen Resonanzen, an

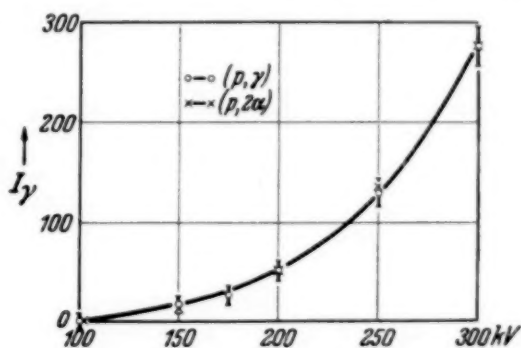


Fig. 3. Anregungskurve der Li- γ -Strahlung. [Zum Vergleich ist auch der Verlauf der $(p, 2\alpha)$ -Reaktion nach Herb, Parkinson und Kerst¹⁾ durch Kreuze markiert.]

¹⁾ R. G. Herb, D. B. Parkinson, D. W. Kerst, Phys. Rev. **48**, 118, 1935.

— ²⁾ Siehe Note 1, S. 356. — ³⁾ Siehe Note 2, S. 356.

denen eine Unstetigkeit auftritt. Im übrigen bleibt die Deutung von Hafstad, Heydenburg und Tuve erhalten, daß es sich nämlich bei den Resonanzstellen um Terme handelt, die ein starkes Verbot für α -Zerfall besitzen, so daß an diesen Stellen für einen schmalen Bereich der Protonengeschwindigkeiten der (p, γ) -Prozeß gegenüber dem $(p, 2\alpha)$ -Prozeß stärker hervortritt.

Bor. Die Anregungsfunktion der γ -Strahlung von B bei der Beschießung mit Protonen ist bereits in der früheren Mitteilung¹⁾ wiedergegeben worden. Sie weist einen resonanzartigen Einsatz bei 180 kV auf. Inzwischen wurde auch die Härte der γ -Strahlung mit dem Koinzidenzverfahren bestimmt und eine Halbwertdicke von 5,2 mm Al gefunden, was einer γ -Strahlung von rund 13 e-MV entspricht. Die Härte dieser γ -Strahlung ist somit identisch mit der von Crane, Delsasso, Fowler und Lauritsen²⁾ gefundenen B-Strahlung oberhalb der nächsten großen Resonanzstufe von 820 kV. In beiden Fällen ist die γ -Strahlung infolge ihrer großen Härte dem Einfangprozeß



zuzuschreiben. Allerdings scheint die bei dieser Reaktion freiwerdende Energie nicht in einem direkten Übergang zum Grundzustand ausgestrahlt zu werden, da man sonst aus den bekannten Massen der eingehenden Kerne eine γ -Strahlung von 16 e-MV erwarten sollte. Tiefer gelegene Anregungszustände des C^{12} , zu welchen der Übergang erfolgen könnte, sind schon auf anderem Wege von Bothe³⁾ bei der Spektroskopie der γ -Strahlen aus der $\text{Be}^9(\alpha, n)\text{C}^{12}$ -Reaktion gefunden worden. Es ist auch schon von uns⁴⁾ darauf hingewiesen worden, daß der (p, γ) -Prozeß (4) bei derselben Protonenenergie von 180 kV eine Resonanz aufweist, wie der konkurrierende Prozeß



nach den Messungen von Williams und Wells⁵⁾. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß Prozeß (4) und (5) über einen gleichen Anregungszustand des Zwischenkerns C^{12} laufen, während der dritte konkurrierende Prozeß



mit seiner stetigen Anregungsfunktion über einen anderen Zustand des Zwischenkerns C^{12} läuft.

¹⁾ Siehe Note 1, S. 354. — ²⁾ H. R. Crane, L. A. Delsasso, W. A. Fowler u. C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **48**, 102, 1936. — ³⁾ W. Bothe, ZS. f. Phys. **100**, 273, 1936. — ⁴⁾ Siehe Note 1, S. 354. — ⁵⁾ J. H. Williams u. W. H. Wells, Phys. Rev. **50**, 187, 1936; J. H. Williams, W. H. Wells, J. T. Tate u. E. L. Hill, ebenda **51**, 434, 1937.

Über die absoluten Ausbeuten für diese drei B-Prozesse lassen sich vorläufig noch keine so sicheren Betrachtungen anstellen, wie dies für Li möglich war. Eine Übersichtsrechnung für 225 kV, also oberhalb der Resonanzstufe von 180 kV, ergibt ungefähr folgende Verhältnisse: der weitaus häufigste Prozeß ist Reaktion (6); setzt man die Häufigkeit dieses Prozesses gleich 100, so ergibt sich für Reaktion (5) ~ 2 und für Reaktion (4) $\approx 0,5$.

Aus Intensitätsgründen konnte die γ -Strahlung unterhalb der Resonanzstufe von 180 kV nicht beobachtet werden.

Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß auch die (p, γ) -Reaktion für B ebenso eine stetige Anregungsfunktion mit überlagerten Resonanzen aufweist wie dies für Li der Fall ist.

Fluor. Für F ist die Anregungsfunktion schon bekannt [Hafstad, Heydenburg und Tuve¹⁾]; neu wurde nur die Absorptionskurve der Sekundärelektronen gemessen. Der gefundene Wert von 2,5 mm Al diente als Eichpunkt für die Beziehung zwischen Halbwertdicke und Quantenenergie, da es sich nach den Messungen von Delsasso, Fowler und Lauritsen²⁾ in diesem Fall um eine monochromatische Strahlung von 6,0 e-MV handelt. Die Messung wurde bei 500 kV ausgeführt, also oberhalb der ersten Resonanzstufe, die bei 330 kV liegt.

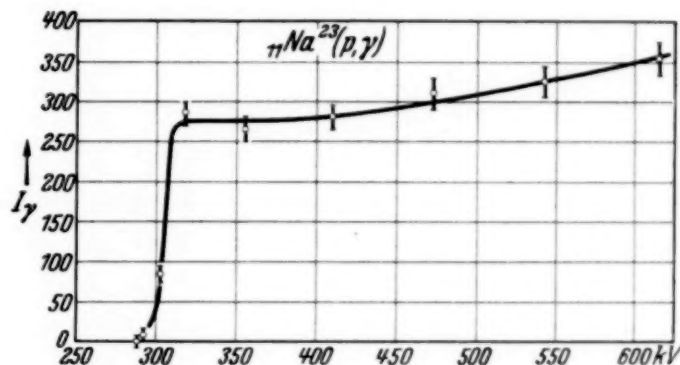


Fig. 4. Anregungskurve der Na γ -Strahlung.

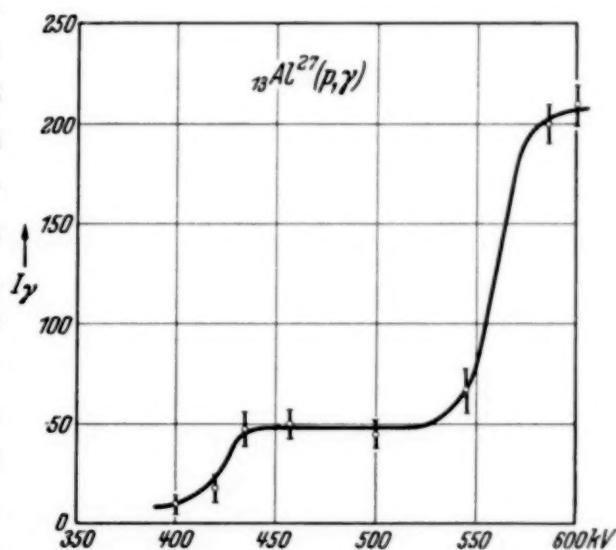


Fig. 5. Anregungsfunktion der Al γ -Strahlung.

Natrium. Die Anregungsfunktion der Na- γ -Strahlung ist in Fig. 4 wiedergegeben. Sie zeigt bei 305 kV einen steilen Resonanzanstieg. Die Halbwertdicke der Sekundärelektronen ergab sich zu 3,5 mm Al, woraus

¹⁾ Siehe Note 1, S. 356. — ²⁾ Siehe Note 1, S. 355.

man auf eine Quantenenergie von 8,3 e-MV schließen kann. Die zugehörige Reaktion lautet



wobei die γ -Strahlung wahrscheinlich in zwei oder mehr Quantensprüngen ausgesandt wird, da man sonst eine härtere Strahlung erwarten müßte.

Aluminium. Als letzte Anregungsfunktion wurde die auf Fig. 5 wiedergegebene Kurve des Al aufgenommen. Die Intensität dieser γ -Strahlung ist bereits sehr schwach. Es treten aber deutlich zwei Resonanzstellen bei 425 und 560 kV hervor. Auch unterhalb 400 kV scheint noch γ -Strahlung aufzutreten, die aber wegen ihrer geringen Intensität nicht weiterverfolgt wurde. Die Halbwertdicke der Sekundärelektronen wurde zu 1,35 mm Al bestimmt, woraus eine mittlere Quantenenergie von 3,4 e MV folgt. Auch in diesem Fall liegt wohl die einfache Anlagerungsreaktion



vor mit einer Zersplitterung der frei werdenden Energie in mehrere Quanten.

Diskussion und Zusammenfassung. In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Reaktionen mit den Resonanzstellen und den Halbwertdicken der Sekundärelektronen aus den Koinzidenzmessungen zusammengestellt. Ebenso sind die Quantenenergien der entstehenden γ -Strahlung angegeben, wie sie aus den Halbwertdicken berechnet werden können.

Reaktion	Resonanzstellen bis 600 kV	Halbwertdicken der Sekundärelektronen in Al	Quantenenergie
${}^3\text{Li}^7 (p, \gamma) {}^4\text{Be}^8$	440 kV	7,0 mm	17,2 e-MV
${}^5\text{B}^{11} (p, \gamma) {}^6\text{C}^{12}$	180 kV	5,2	12,8
${}^9\text{F}^{19} (p, \gamma) {}^{10}\text{Ne}^{20}$	330 kV	2,5	6,0
${}^{11}\text{Na}^{23} (p, \gamma) {}^{12}\text{Mg}^{24}$	305 kV	3,5	8,6
${}^{13}\text{Al}^{27} (p, \gamma) {}^{14}\text{Si}^{28}$	425 kV; 560 kV	1,35	3,4

Für die Li- γ -Strahlung von 17 e-MV wurde unterhalb der ersten Resonanzstufe von 440 kV eine stetige Anregungsfunktion gefunden, die in ihrem Verlauf zwischen 100 und 300 kV mit der Anregungsfunktion für den konkurrierenden Prozeß $(p, 2\alpha)$ übereinstimmt. Absolute Ausbeutebetrachtungen führen dazu, daß der (p, γ) -Prozeß eine Häufigkeit von rund 1 % des $(p, 2\alpha)$ -Prozesses besitzt. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß sicherlich für das Li die Anlagerungsreaktion (p, γ) nicht nur an der schmalen Resonanzstelle möglich ist, sondern für jede beliebige Protonengeschwindigkeit auftritt. Nur ist an den Resonanzstellen die γ -Ausbeute besonders groß, da es sich hier wohl um Terme handelt, die ein Verbot für den α -Über-

gang aufweisen. Inwieweit diese Vorstellungen auch für andere Anlagerungsprozesse Gültigkeit besitzen, kann vorläufig noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Der stetige Anstieg der γ -Strahlung zwischen den Resonanzstellen, der besonders deutlich aus den Messungen von Herb, Kerst und Mc Kibben¹⁾ hervorgeht, macht es aber durchaus wahrscheinlich, daß auch bei den übrigen Anlagerungsprozessen ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Die B- γ -Strahlung, die eine Resonanz bei 180 kV besitzt, wurde aus energetischen Gründen ebenfalls einem Anlagerungsprozeß zugeschrieben. Die Resonanzstelle fällt mit der für den (p, α) -Prozeß von Williams und Wells²⁾ gefundenen Resonanzstelle zusammen. Die (p, α) - und die (p, γ) -Reaktion gehen somit von demselben Anregungszustand des Zwischenkerns ${}_6\text{C}^{12}$ aus; dagegen führt der $(p, 3\alpha)$ -Prozeß, der wesentlich häufiger ist als die beiden anderen, über einen anderen Anregungszustand desselben Zwischenkerns.

Bei Al tritt schon infolge seiner höheren Struktur eine starke Zersplitterung der freiwerdenden Energie in mehrere Quanten auf. Ebenso rücken die Resonanzstellen näher zusammen. Fügt man nämlich die Messungen von Herb, Kerst und Mc Kibben¹⁾ für Protonengeschwindigkeiten zwischen 600 und 2000 kV hinzu, so erhält man für Al einen mittleren Abstand der Resonanzstellen von rund 250 kV, während für Li und B der mittlere Abstand > 500 kV herauskommt.

Herrn Prof. Bothe danke ich herzlich für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, August 1937.

¹⁾ Siehe Note 2, S. 356. — ²⁾ Siehe Note 5, S. 358.

Relative Intensitäten und Übergangswahrscheinlichkeiten der rotgelben Neonlinien.

Von **M. Garbuny** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1937.)

Es wurden in der positiven Säule einer Neonröhre, bei der auf Grund vorliegender Absorptionsmessungen der Einfluß der Selbstabsorption eliminiert werden konnte, die relativen Intensitäten und das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten der vom gleichen oberen Zustand ausgehenden Linien gemessen. Die Stromabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse läßt auf ein Verhalten der Besetzungszahlen N_p schließen, das mit früheren Untersuchungen in Einklang steht. Die von Dorgelo im Falle der Glimmentladung aufgefundene Summenregel konnte nicht bestätigt werden. Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten stimmen nur teilweise mit den von anderer Seite gemessenen überein.

1. Einführung. Die relativen Intensitäten der rotgelben Neonlinien sind schon wiederholt gemessen worden. Dabei wurde jedoch fast immer die Selbstabsorption vernachlässigt, die ja die Intensitätsverhältnisse in einer von den Versuchsbedingungen abhängigen Weise verfälscht¹⁾. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es daher, unter Berücksichtigung der Selbstabsorption die wirklichen Intensitätsverhältnisse und daraus die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten von Linien mit gleichem oberen Zustand bei verschiedenen Stromstärken in der positiven Säule einer Neonentladung zu bestimmen.

Die selbstabsorptionsfreie Intensität einer Spektrallinie, d. h. die Helligkeit bei Annahme einer unendlich dünnen Schicht der Länge dl , in der sich N_k Atome pro ccm mit der Wahrscheinlichkeit A_{ki} für die Aussendung eines Lichtquants $h\nu_{ki}$ befinden, ergibt sich nach Bohr-Einstein:

$$H_{ki} = N_k A_{ki} \cdot h\nu_{ki} dl. \quad (1)$$

Für eine Schicht der endlichen Länge l muß die Selbstabsorption berücksichtigt werden²⁾. Unter Annahme einer durch den Doppler-Effekt gegebenen Intensitätsverteilung ergibt sich für die Absorption:

$$\mathfrak{A}_l = \frac{\pi e^2}{mc} \cdot \mathfrak{N} l S, \quad (2)$$

wo \mathfrak{N} die klassische Zahl der Dispersionselektronen und

$$S = 1 - \frac{C}{2\sqrt{2}} + \frac{C^2}{6\sqrt{3}} - \dots + (-1)^n \frac{C^n}{(n+1)! \sqrt{n+1}} + \dots \quad (3)$$

¹⁾ Siehe dazu R. Minkowski, ZS. f. Phys. **63**, 188, 1930. — ²⁾ Vgl. R. Ladenburg, ebenda **65**, 200, 1930.

mit $C = \frac{2 \Re e^2 l}{v_0 m \bar{q}}$ (\bar{q} mittlere Geschwindigkeit) ist. Es ergibt sich dann mit Hilfe des verallgemeinerten Kirchhoffschen Satzes

$$\frac{H_l}{A_l} = \text{const} = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{H_l}{A_l}$$

die Formel für die Intensität einer l cm langen Schicht:

$$H'_{ki} = N_k A_{ki} h v_{ki} \cdot l \cdot S. \quad (4)$$

Da nun das Verhältnis der verschiedenen Besetzungszahlen N_{k_1}, N_{k_2}, \dots im allgemeinen von den Anregungsbedingungen abhängt, so folgt daraus, daß bei Linien mit verschiedenen oberen Zuständen keine Unabhängigkeit der wirklichen Intensitätsverhältnisse zu erwarten ist. Daher sind die von verschiedener Seite vorgenommenen Messungen am Neon schon abgesehen von der Selbstabsorption sehr unterschiedlich. Nur für hohe Stromdichten ist günstigstenfalls die Reproduzierbarkeit der Messungen beliebiger Intensitätsverhältnisse

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{H'_1}{H'_2} \cdot \frac{S_2}{S_1} \quad (5)$$

zu vermuten, und zwar dann, wenn die Besetzungszahlen N_k eine den statistischen Gewichten der Zustände k proportionale Verteilung gefunden haben.

Aus (4) folgt für das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten von Linien gleichen oberen Zustandes:

$$\frac{A_{ki_1}}{A_{ki_2}} = \frac{H_{ki_1} \cdot \lambda_{ki_1} \cdot S_{ki_2}}{H_{ki_2} \cdot \lambda_{ki_2} \cdot S_{ki_1}}. \quad (4a)$$

2. *Experimentelles.* Es wurde das positive Glimmlicht einer Neonröhre benutzt, bei der bereits Krebs¹⁾ mit Hilfe der Wechsellichtmethode die Absorption der in den tiefsten s -Zuständen befindlichen Atome, sowie aus der photometrisch bestimmten Intensitätsverteilung die Temperatur ermittelt hatte. Den oben angegebenen Formeln entsprechend konnte daher \Re und S berechnet werden. Dies war für alle in Frage kommenden Stromstärken geschehen. Die Messung der relativen Intensitäten erfolgte auf photoelektrischem Wege. Das Licht der Röhre, deren Durchmesser 3,8 cm betrug, wurde in einer gegenüber der Schichtlänge großen Entfernung auf den Spalt des Spektrographen, eines großen Zeiss-Dreiprismenapparates, abgebildet und durch eine vor dem Spalt rotierende Lochscheibe mit konstant gehaltener Frequenz (50 sec⁻¹) unterbrochen. Die einzelnen Neolinien

¹⁾ K. Krebs, ZS. f. Phys. **101**, 604, 1936.

wurden mit Hilfe eines der Linienkrümmung angepaßten und bezüglich der Breite veränderlichen Spaltes ausgeblendet. Das hindurchgelassene, nunmehr monochromatische Licht erzeugte in einer davor aufgebauten Caesiumzelle einen Photostrom, der, mit einem Wechselstromverstärker auf das etwa 10^5 fache verstärkt, in einem Meßinstrument einen der Lichtintensität entsprechenden Strom hervorrief. Die große Veränderlichkeit des Verstärkergrades erforderte vor und nach jeder Versuchsreihe eine besondere Eichung der lichtelektrischen Empfindlichkeit, die mit Hilfe von in den Lichtweg gestellten Drahtnetzen bekannter Durchlässigkeit vorgenommen wurde.

Dabei war jedoch noch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Photozelle in Rechnung zu setzen. Diese wurde daher ihrerseits mit Hilfe der Strahlung eines eigens hierzu hergestellten schwarzen Körpers auf Selektivität geeicht. Schließlich war zur Bestimmung der wirklichen Intensitäten der Neonlinien das Verhältnis der Selbstabsorptionskoeffizienten S einzuführen [Gleichung (5)]. So ergab sich für das Verhältnis der Intensitäten zweier Linien:

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{I_1 E_2 S_2}{I_2 E_1 S_1}, \quad (6)$$

wo noch I den entsprechenden Helligkeitswert des Photostromes und E die Empfindlichkeit an der Stelle λ bedeuten.

3. *Ergebnisse.* a) Zunächst läßt sich aus den Messungen der Intensitätsverhältnisse ein Aufschluß über die Stromabhängigkeit in der Verteilung der oberen Zustände gewinnen, da ja die Besetzungszahlen den Intensitäten proportional sind. Fig. 1 zeigt dazu vier charakteristische Beispiele. Während bei zwei vom gleichen oberen Zustand ausgehenden Linien das Intensitätsverhältnis vom Strom unabhängig ist (wie bei $s_4 p_4 : s_2 p_4$, siehe dazu Fig. 2, Termschema), zeigt es bei Übergängen von verschiedenen oberen Niveaus eine Stromabhängigkeit, die im allgemeinen mit dem Energieunterschied dieser Niveaus wächst. Dadurch ist es zu erklären, daß, wie Fig. 1 zeigt, im Fall $s_4 p_4 : s_4 p_8$ ein schwacher, bei $s_2 p_1 : s_2 p_2$ ein sehr starker Anstieg, im Fall $s_4 p_{10} : s_4 p_8$ dagegen ein Abfall mit dem Strom erfolgt. Während nämlich die Zustände p_2 bis p_9 insgesamt nur über ein Energieintervall von 0,19 Volt verteilt sind, liegt der p_1 -Zustand 0,21 Volt darüber, der p_{10} -Zustand 0,17 Volt darunter. Daher ist einerseits in der Formel

$$\frac{N_{k_1}}{N_{k_2}} = \frac{g_1}{g_2} \cdot e^{-\frac{h \nu}{k \theta}} \quad (7)$$

für N_{p_4} und N_{p_8} der Energieunterschied $h\Delta\nu$ schon sehr klein gegenüber der „spezifischen Temperatur“ Θ , und ihr Verhältnis daher schon nahezu konstant gleich dem ihrer statistischen Gewichte. Daß nun andererseits das wahre Intensitätsverhältnis $s_2 p_1 : s_2 p_2$ einen starken Anstieg hat, erklärt sich daraus, daß sich das p_1 -Niveau infolge seiner hohen Energie erst bei höheren Strömen gegenüber den mittleren Niveaus anreichert; entsprechend versteht sich der relative Abfall des tiefen p_{10} -Niveaus aus seinem Zurückbleiben gegenüber den mittleren Termen. Dasselbe unterschiedliche Verhalten der p -Zustände wurde schon von Kopfermann und Ladenburg¹⁾ in demselben Stromdichtebereich festgestellt, während Elenbaas²⁾ zwar keine Stromabhängigkeit der N_p -Verhältnisse, sondern nur ein entsprechend besonderes Verhalten des p_1 - und des p_{10} -Zustandes bei Änderung des Produktes von Druck und Durchmesser findet.

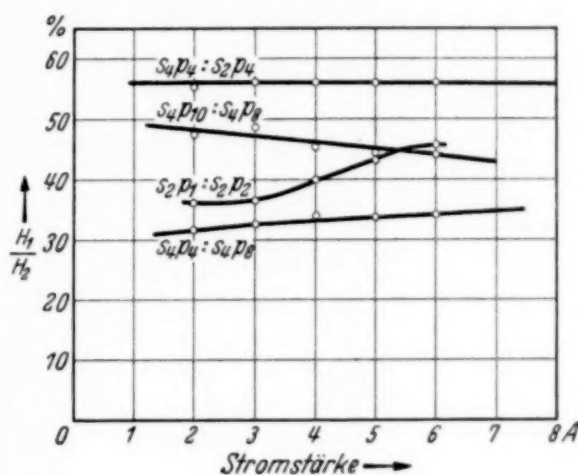


Fig. 1. Stromabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse.

Tabelle 1. Selbstabsorptionsfreie Intensitäten der Linien bezogen auf 6402. 5 Amp.

Serienbezeichnung	Å	Intensität	Serienbezeichnung	Å	Intensität
$s_4 p_1$	5400	< 0,1	$s_4 p_7$	6383	22,8
$s_2 p_1$	5852	5,2	$s_5 p_9$	6402	100
$s_5 p_2$	5882	3,9	$s_4 p_8$	6506	38,6
$s_5 p_4$	5944	7,7	$s_3 p_7$	6533	7,9
$s_5 p_5$	5975	1,7	$s_2 p_2$	6599	11,8
$s_4 p_2$	6030	2,3	$s_2 p_3$	6652	~ 0,1
$s_4 p_3$	6074	7,81	$s_2 p_4$	6678	23,4
$s_4 p_4$	6096	13,0	$s_2 p_5$	6717	14,0
$s_4 p_5$	6128	~ 0,3	$s_2 p_6$	6929	23,0
$s_5 p_6$	6143	24,6	$s_2 p_7$	7024	~ 2
$s_3 p_2$	6164	5,9	$s_5 p_{10}$	7032	44,9
$s_5 p_7$	6217	3,9	$s_2 p_8$	7174	4,9
$s_3 p_5$	6266	11,4	$s_4 p_{10}$	7245	17,3
$s_4 p_6$	6305	4,3	$s_3 p_{10}$	7439	4,5
$s_5 p_8$	6334	19,9			

¹⁾ H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **65**, 167, 1930. —²⁾ W. Elenbaas, ebenda **72**, 715, 1931.

b) Tabelle 1 bringt weiter die in Prozenten der Helligkeit von 6402 angegebenen Intensitäten, die bei 5 Amp. und 2,7 mm Druck bestimmt wurden. Da diese Messungen nunmehr frei von durch Selbstabsorption verursachten Fehlern sind, ist es von Interesse, das Bestehen der Summenregel hier noch einmal nachzuprüfen. Bekanntlich zeigte Dorgelo¹⁾, daß auch in dem komplizierten Termsystem des Neons eine Summenregel gilt,

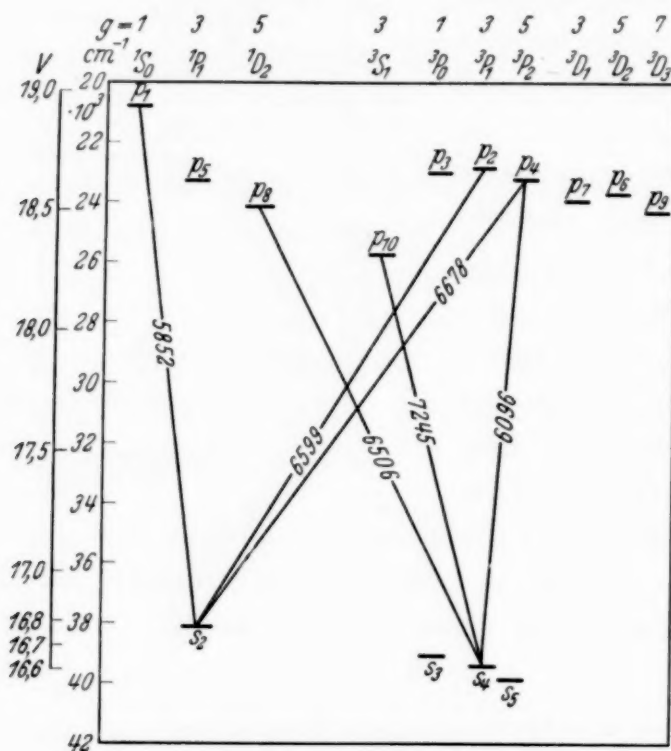


Fig. 2. Termschema der $2s-3p$ -Linien des Neons.

wenn man, wie es theoretische Untersuchungen von Landé nahelegten, die Mittelwerte derjenigen Intensitätssummen bildete, die auf Zustände mit der gleichen Gesamtquantenzahl j zurückgingen. Bedeutet \bar{P} den Mittelwert der Summen aller von oberen Niveaus gleicher Quantenzahl ausgehenden Linien, so erhielt er:

$$\bar{P}_9 : \bar{P}_{4,6,8} : \bar{P}_{2,5,7,10} : \bar{P}_{1,3} = 100 : 73 : 45 : 15 = 7 : 5 : 3 : 1$$

und entsprechend für die Endniveaus:

$$\bar{S}_5 : \bar{S}_{2,4} : \bar{S}_3 = 227,5 : 127 : 42,5 = 5 : 3 : 1.$$

Werden nun dieselben Mittelwertbildungen auf die in Tabelle 1 enthaltenen Ergebnisse angewandt, so erhält man:

$$\bar{P}_9 : \bar{P}_{4,6,8} : \bar{P}_{2,5,7,10} : \bar{P}_{1,3} = 100 : 53,2 : 39 : 7,$$

¹⁾ H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925. Die Messungen wurden ebenfalls bei Anregung in der positiven Säule einer Glimmentladung ausgeführt.

Tabelle 2. Relative Übergangswahrscheinlichkeiten.

Serien- bezeich- nung	Å	2 Amp.	3 Amp.	4 Amp.	5 Amp.	6 Amp.
$s_2 p_1$	5852	100	100	100	100	100
s_4	5400	~ 1,7	~ 1,6	~ 1,6	~ 1,6	~ 1,5
$s_2 p_2$	6599	100	100	100	100	100
s_3	6164	47,6	47,7	49,0	50,0	49,0
s_4	6030	15,6	16,1	17,3	16,5	16,8
s_5	5882	28,4	29,5	30,8	31,8	31,1
$s_4 p_3$	6074	100	100	100	100	100
s_2	6652	~ 1,8	~ 1,8	~ 1,8	~ 1,8	~ 1,8
$s_2 p_4$	6678	100	100	100	100	100
s_4	6096	50,9	51,3	51,0	50,4	51,3
s_5	5944	29,3	29,1	29,3	27,8	29,1
$s_2 p_5$	6717	100	100	100	100	100
s_3	6266	84,7	82,2	85,0	85,4	86,7
s_4	6128	~ 2,5	~ 2,5	~ 2,6	~ 2,7	~ 2,7
s_5	5975	10,7	10,9	11,2	11,7	12,6
$s_2 p_6$	6929	100	100	100	100	100
s_4	6305	16,9	17,2	16,7	17,2	16,9
s_5	6143	91,9	92,9	96,0	94,2	93,5
$s_4 p_7$	6383	100	100	100	100	100
s_2	7024	~ 10	~ 10	~ 10,5	~ 10,5	~ 10
s_3	6533	34,3	34,7	35,0	35,5	35,7
s_5	6217	16,9	16,2	17,5	17,2	17,7
$s_4 p_8$	6506	100	100	100	100	100
s_2	7174	17,5	18,0	14,5	15,8	15,6
s_5	6334	51,2	50,0	50,5	50,0	49,5
$s_5 p_{10}$	7032	100	100	100	100	100
s_2	8082	—	—	—	—	—
s_3	7439	11,4	12,2	9,6	10,2	10,0
s_4	7245	39,8	39,5	39,6	39,9	39,2

somit also keine Übereinstimmung mit der Summenregel. Andererseits ist in den Dorgeloschen Messungen die Selbstabsorption noch unberücksichtigt. Wenn man in Betracht zieht, daß die Linie 6402 ($s_5 p_9$) bei weitem die stärkste Selbstabsorption zeigt und daß in \bar{P}_9 nur diese Linie vorkommt, so ergibt sich für das Verhältnis der Intensitätssummen eine sicher außerhalb des Fehlerbereiches liegende Abweichung von der Summenregel¹⁾.

¹⁾ In der hier benutzten Röhre war der S -Wert der $s_5 p_9$ bei 5 Amp. z. B. 1,2- bis 1,3mal größer als der S -Wert der anderen Linien. Angewandt auf das Dorgelose Resultat würde das bedeuten, daß im Verhältnis der P -Werte

c) Bei den Linien mit gleichem oberem Zustand wurde aus dem Verhältnis der Intensitäten dasjenige der Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet. In Tabelle 2 sind diese relativen Übergangswahrscheinlichkeiten, bezogen auf die jeweils stärkste des betreffenden oberen Zustandes, für fünf Stromstärken zusammengestellt. Der Fehler dieser Messungen, die Mittelwerte 5- bis 12fach ausgeführter Versuchsreihen darstellen, wird bei den meisten Linien 3 bis 4% nicht überschreiten, ist aber bei den kleinen Werten etwas größer. Mit den Ergebnissen von Kopfermann und Ladenburg¹⁾ bzw. Ladenburg und Levy²⁾, die durch Kombination von Dispersions- und Intensitätsbestimmungen erhalten wurden, stimmen sie nur für die starken Linien gut überein. Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten sind, wie die Tabelle 2 zeigt, unabhängig vom Strom, ein fast selbstverständliches Ergebnis, das bereits bei den Untersuchungen von Kopfermann und Ladenburg, wenn auch mit geringerer Genauigkeit, erhalten wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde bereits im April 1936 beendet, die Veröffentlichung verzögerte sich jedoch aus äußeren Gründen.

Zum Schluß gestatte ich mir, Herrn Prof. Dr. Kopfermann für die Anregung zu dieser Arbeit, sein dauerndes förderndes Interesse und seine stete Hilfsbereitschaft ganz besonders zu danken.

Ich danke ferner Herrn Dr. K. Krebs für die Überlassung der wesentlichen Teile seiner Apparatur und für manchen wertvollen Rat.

120 bis 130 statt 100 zu setzen wäre. — Daß übrigens im Falle der Elektronenstoßanregung die Summenregel beim Neon nicht mehr gilt, zeigt eine Arbeit von W. Ende, ZS. f. Phys. **56**, 503, 1929.

¹⁾ H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 51, 1928. —

²⁾ R. Ladenburg u. S. Levy, ebenda **88**, 461, 1934.

Gasadsorption im elektrischen Feld.

Von **Otto Blüh** in Prag.

(Nach Versuchen von Viktor Schwab.)

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1937.)

Um die Frage nach der Beeinflussung der Gasadsorption durch ein elektrisches Feld zu untersuchen, wurde eine Strömungsmethode ausgearbeitet, bei welcher die Konzentrationsänderung in einem Gasgemisch bei der Adsorption mit Hilfe einer Wärmeleitungsmethode festgestellt werden konnte. An Aluminiumplatten, zwischen welchen ein elektrisches Feld von 17000 Volt/cm lag, wurde eine verstärkte Adsorption der Gase Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd im elektrischen Feld beobachtet. Die Ursache für diesen Effekt wird diskutiert.

1. Einleitung. Vor mehreren Jahren haben N. Stark und der Verfasser¹⁾ die Frage nach der Größe der Gasadsorption in einem elektrischen Felde in dieser Zeitschrift theoretisch untersucht und fanden, daß die nach der elektrostatischen Theorie der Adsorption zu berechnende Adsorptionszunahme bei einem Dipolgase in einem elektrischen Felde sich als äußerst gering ergibt, wenn man Felder betrachtet, die für eine experimentelle Untersuchung in Betracht kommen²⁾. Eine Berechnung der Felder an Ionengitterflächen ergab Feldstärken, die eine elektrische Adsorption an diesen Kristallflächen wahrscheinlich erscheinen ließ.

Nach unserer Annahme sollte die Orientierung der Dipolmoleküle im Felde ihrer gespiegelten elektrostatischen Bilder, wie sie die Lorenz-Landésche elektrostatische Adsorptionstheorie³⁾ annahm, durch ein äußeres elektrisches Feld verstärkt werden und dadurch zu einer Erhöhung der Adsorption führen. Gegen die elektrostatische Theorie der Adsorption sprach der Umstand, daß kein bemerkenswerter Unterschied in der Adsorption eines Dipolgases, wie etwa Schwefeldioxyd oder eines Quadrupolgases, wie etwa Kohlendioxyd, gefunden wurde. Nun hatte schon die elektrostatische Theorie der van der Waalsschen Attraktionskräfte von Keesom (Quadrupolkräfte) und von Debye (Dipolkräfte) nicht befriedigt. Die wellenmechanische Theorie führte aber zu der Anschauung, daß man

¹⁾ O. Blüh und N. Stark, ZS. f. Phys. **43**, 575, 1927. — ²⁾ Literatur: O. Blüh und N. Stark, Die Adsorption. Braunschweig, Vieweg, 1928; J. W. McBain, The Sorption of Gases and Vapours by Solids, London 1932; H. Dohse und H. Mark, Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern. Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys., Bd. 3, 1. Teil, 1. Abschnitt. Leipzig 1933. — ³⁾ R. Lorenz u. A. Landé, ZS. f. anorg. Chem. **125**, 47, 1922.

die Anziehungskräfte erklären kann, wenn bei zentrisch symmetrischer Ladungsverteilung im Molekül man die Ladungsverteilung nur statistisch annimmt und daß die Elektronenumläufe zu einer Polarisierung führen, die immer Anziehung liefert. London zeigte genauer, daß die unstatistische Ladungsverteilung in den Molekülen (Elektronenbewegung) zu gegenseitigen Attraktionskräften führt, welche als van der Waalssche Kräfte und ebenso als Adsorptionskräfte auftreten können, deren Gleichsetzung auch Eucken vertreten hatte. Für unser Problem ist jedoch von hier aus keine theoretische Fundierung zu erwarten, die auf einen größeren Effekt schließen ließe, als es nach der elektrostatischen Theorie der Fall ist, die wir ohne weiteres neben der wellenmechanischen in Geltung lassen können. Nur insofern bot sich eine neue Annahme dar, daß nämlich durch die Wirkung der wellenmechanischen Kräfte die Adsorption zustande kommt und die elektrostatischen Kräfte (mit und ohne elektrisches Zusatzfeld) in der Adsorptionsschicht ihre Wirkungen ausüben¹⁾. In dieser Schicht muß man nicht erwarten, daß noch von einem Gaszustand der Moleküle die Rede ist, und wir können die dielektrischen Sättigungserscheinungen und andere Phänomene in Flüssigkeiten zum Vergleich heranziehen. Schließlich gibt es elektrische Aufladungserscheinungen bei der Gasadsorption, deren Beeinflussung durch ein elektrisches Feld sich erwarten lassen.

2. *Meßmethode.* Die allgemeinen Methoden der Adsorptionsmessungen²⁾ bestehen darin, die Stärke der Adsorption aus der Verschluckung des Gases, also durch eine Druckmessung festzustellen oder die bei der Adsorption auftretende Wärmetönung zu bestimmen. Die zweitgenannte Methode war für den hier vorliegenden Zweck, die Änderung der Adsorption unter Wirkung eines elektrischen Feldes zu messen und mit der ohne Feld zu vergleichen, zu wenig empfindlich. Auf die Bestimmung mit Hilfe von Druckmessungen konnte wiederum nicht eingegangen werden, weil zu befürchten war, daß bei hoher Empfindlichkeit der Druckmessung man neben oder statt einer Druckänderung durch vermehrte Adsorption eine Druckänderung wegen einer Elektrostriktion des Gases beobachten könnte. Am günstigsten und verlässlichsten wäre die Verwendung der McBainschen Adsorptionswaage gewesen, doch ist diese wiederum nur bis zu geringen Belastungen in notwendiger Empfindlichkeit herstellbar³⁾, während wir von vornherein mit großen Metallflächen und daher einer an Gewicht beträchtlichen Adsorbensmenge rechnen mußten. Als letzte Möglichkeit

¹⁾ H. Cassel u. F. Salditt, ZS. f. phys. Chem. **155**, 321, 1931. — ²⁾ Vgl. O. Blüh u. N. Stark, Die Adsorption. Braunschweig, Vieweg, 1928. —

³⁾ Auch wären elektrostatische Kraftwirkungen schwer zu vermeiden.

kam eine Strömungsmethode für Gasgemische in Betracht, die für normale Adsorptionsmessungen schon einigemal verwendet worden ist. Auf meine Veranlassung hat Herr V. Schwab die nachstehend beschriebene Anordnung aufgebaut und mit ihr eine Reihe von Messungen vorgenommen.

Die zur Untersuchung gelangenden Gase waren Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd; sie sollten an metallischem Aluminium adsorbiert werden, das die Belegungen eines vielplattigen Kondensators bildete, an welchen ein elektrisches Feld angelegt werden konnte. Das zu untersuchende Gas wurde in einem Glasballon G_1 (6 Liter) mit Wasserstoff gemischt (meist etwa im Verhältnis 1 : 1); das

Gemisch strömte dann, durch Kapillaren entsprechender Weite gedrosselt, durch den Adsorptionskondensator K hindurch in einen zweiten, vollkommen evakuierten Glasballon G_2 (3 Liter), und zwar unter Wirkung des eigenen Druckes. Sobald der Druck

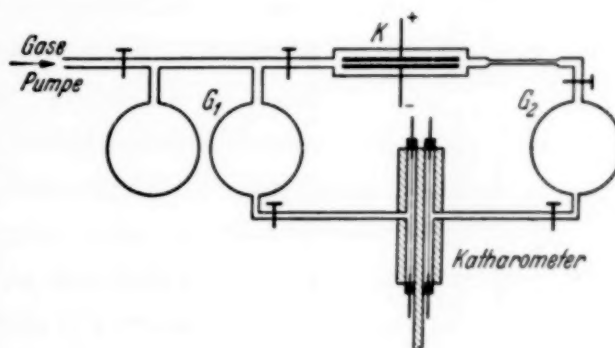


Fig. 1.

im ersten Ballon auf einen bestimmten Druck gesunken war, wurden die Ballons durch Absperrhähne voneinander getrennt und das Gasgemisch in G_1 und G_2 einer relativen Gasanalyse mit Hilfe der Wärmeleitungsmethode unterworfen. Den schematischen Aufbau der Anordnung zeigt Fig. 1.

Das Kohlenoxydgas und der Wasserstoff wurden in Kippschen Apparaten hergestellt und sorgfältig getrocknet, das Schwefeldioxyd wurde einer Bombe entnommen; es war absolut wasserfrei. Die Herstellung der Gasgemische erfolgte mit Hilfe eines Manometers. Der Anfangsdruck, auf welchem sich das Gemisch befand, betrug meist etwas weniger als der äußere Barometerstand.

Zur besseren Durchmischung wurde der Mischballon seitlich mit einem Föhn erwärmt; meist blieb das Gasgemisch mehr als 12 Stunden im Ballon G_1 . Das eigentliche Adsorptionsgefäß bestand aus einem Hartglasrohr von 60 cm Länge und 4,1 cm lichter Weite (Fig. 2), in welchem der Adsorptionskondensator untergebracht war. Derselbe bestand aus 300 Aluminiumplättchen von 11 cm² beiderseitiger Fläche, die durch Distanzringe in Abständen von weniger als 1 mm übereinander geschichtet waren (Fig. 2a). Den Sockel und Deckel bildeten Marmorscheibchen, welche durch vier Messingstangen verbunden waren. Benachbarte Aluminiumplättchen standen mit je zwei dieser Messingstangen in Verbindung. Das Aluminium-

blech hatte eine Dicke von 0,3 mm; nach dem Ausschneiden der Plättchen wurden dieselben auf Hochglanz poliert und entfettet. Bis zur Beendigung der Versuche blieben die Plättchen metallisch glänzend. Trotzdem muß damit gerechnet werden, daß sich auf der Oberfläche eine dünne Oxydschicht ausgebildet hat. Über das Adsorptionsgefäß konnte ein elektrischer Ofen geschoben werden, mit dessen Hilfe das Gefäß samt Kondensator auf über 400° C erhitzt werden konnte. Unter gleichzeitigem Abpumpen der frei

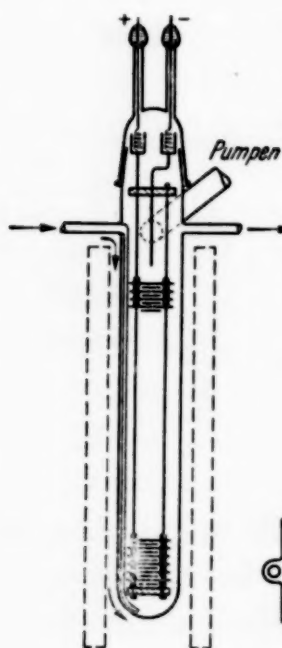


Fig. 2.

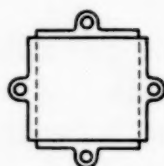


Fig. 2a.

werdenden Gasreste mit einer Quecksilberdiffusionspumpe als Hochvakuumpumpe und einer Cenko-Pumpe als Vorpumpe wurde der Kondensator vollkommen entgast. Die Cenko-Pumpe diente auch dazu, die Ballons G_1 und G_2 zu evakuieren. Das Gasgemisch trat in den (ausgekühlten) Adsorptionsraum durch ein dünnes Glasrohr ein, strömte dann durch den Kondensator nach oben und durch die Kapillaren nach dem Ballon G_2 . Die Dauer der Durchströmung betrug zumeist $\frac{1}{2}$ Stunde, so daß bei der Adsorption

an blanken Oberflächen mit einer sofortigen Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes gerechnet werden konnte. Die Kapillaren waren hinter dem Adsorptionsgefäß angebracht, damit dasselbe von Anfang des Versuches an sich auf hohem Druck befinde. Es wurde angenommen,

daß beim Durchströmen des Gasgemisches durch den Kondensator an der Metallfläche eine Adsorption des schwereren Gases stattfinden würde, da Wasserstoff von Aluminiumoberflächen (nach Sieverts) nur wenig adsorbiert wird. Die Veränderung des Gasgemisches sollte durch Analyse festgestellt werden, und zwar einmal in einem Versuch ohne elektrisches Feld am Kondensator und einmal unter gleichen Bedingungen mit einem solchen. In Vorversuchen wurde auch die Entmischung durch Adsorption an den Glaswänden des Adsorptionsgefäßes (ohne Kondensator) festgestellt.

Die Analyse des Gasgemisches erfolgte relativ mit Hilfe einer Wärmeleitungsmethode. Das Wärmeleitungsgefäß (Katharometer) bestand aus einem Messingzylinder von 6 cm Durchmesser und 18 cm Länge (Fig. 1). In ihm waren zwei Bohrungen eingebohrt, durch welche Messingröhrchen von 0,4 cm lichter Weite hindurchgeschoben werden konnten. Diese Messingröhrchen, welche mit dem Messingblock in gutem Wärmekontakt standen, enthielten innen einen zentral gespannten Platindraht von 0,2 mm Durch-

messer, den Heizdraht, dessen dauernde Spannung durch kleine Stahlfedern auf der einen Seite gewährleistet war.

Die zwei Platinheizdrähte bildeten zwei Zweige einer empfindlichen Wheatstoneschen Brückenordnung mit einem 1 m langen Meßdraht, der auf beiden Seiten durch Widerstände von 100 Ohm empfindlicher gemacht war. Zur Bestimmung des Nullstromes in der Brücke diente ein Zeigergalvanometer für die Grobeinstellung und ein Spiegelgalvanometer, welche umschaltbar waren. Der Stromquelle wurde ein Strom von 0,1 Amp. während der Messung entnommen. Dieser Strom wurde mit einem Zeigergalvanometer mit Spiegelskala kontrolliert. Die Konstanzhaltung der Stromstärke durch Kompensation zeigte sich wegen der Größe der beobachteten Widerstandsänderungen als unnötig.

Das Prinzip der Wärmeleitungsmethode beruht bekanntlich darauf, daß die Temperatur des von einem konstanten Heizstrom durchflossenen Drahtes von der Wärmeleitung des umgebenden Gases abhängig ist, die Temperatur aber wiederum durch die elektrische Leitfähigkeit des Drahtes gemessen werden kann. Bildet die Umgebung des Drahtes ein Gasgemisch, dessen Komponenten verschiedenes Wärmeleitvermögen besitzen, so ruft eine Änderung der Zusammensetzung des Gemisches auch eine Änderung des Wärmeleitvermögens hervor, die um so besser zu beobachten sein wird, je größer der Unterschied zwischen den Wärmeleitfähigkeiten der reinen Gase ist. Wasserstoff hat ein verhältnismäßig hohes Wärmeleitvermögen und eignet sich deshalb sehr gut als Mischgas. Das Katharometer muß für die entsprechenden Gaspaare durch Vorversuche geeicht werden.

Der Anschluß des Differentialkatharometers an die Glasballons erfolgte durch Glasrohre. Die Katharometerzellen waren evakuiert. Durch Öffnen der Hähne strömte Gas aus den Ballons in die Katharometerzellen. Druckunterschiede, die hier nur gering waren, spielen keine Rolle, weil die Wärmeleitfähigkeit in diesen Druckbereichen vom Druck vollkommen unabhängig ist. Waren die Gasgemische aus G_1 und G_2 nicht von gleicher Zusammensetzung, so machte sich das durch einen Ausschlag am Galvanometer in der Brücke bemerkbar. Die Kompensation desselben auf Grund der Eichung ergab ein Maß für die Art und Größe der Änderung der Zusammensetzung. Zur Kontrolle der Eichung wurde bei jedem Versuch dem aus G_1 stammenden, also unverändert gebliebenen Gemisch, eine kleine Wasserstoffmenge zugesetzt und die Größe der Wärmeleitfähigkeitsänderung, die dadurch hervorgerufen wurde, beobachtet. In Vorversuchen wurde auch festgestellt, ob eine Veränderung der Zusammensetzung des Gemisches durch Stehen in den Ballons auftritt. Diese Beobachtungen verliefen

negativ. Die Ballons wurden vollkommen wasserfrei gehalten, da nicht die reine Adsorption, wohl aber eine Lösung der sehr stark löslichen Gase CO_2 und besonders SO_2 eine Vortäuschung eines Adsorptionseffektes hätte liefern können.

Die Hochspannungsquelle für die Spannung am Adsorptionskondensator bestand aus einem Transformator 120/8000 Volt, der primärseitig ein Potentiometer besaß. Die Sekundärspannung wurde mittels eines Glühventils gleichgerichtet, durch eine Kapazität stabilisiert und mit einem Braunschen Elektrometer gemessen. Die Spannung wurde durch eingekittete Messingstangen dem Adsorptionsgefäß zugeführt. Die Höhe der angelegten Spannung war begrenzt durch das Auftreten von Funkenentladungen am Kondensator, die an Spitzen zuerst auftraten. Um Entladungen sicher zu vermeiden, wurde die Spannung nicht über 2000 Volt gesteigert. Durchschläge machten sich durch Zusammenbruch der Spannung am Braunschen Elektrometer sofort bemerkbar. Gelegentlich wurde auch eine Isolationsprüfung mit einem eingeschalteten Galvanometer vorgenommen.

3. *Ergebnisse der Messungen.* Die Adsorptionsversuche wurden mit Gemischen der gleichen Zusammensetzung mehrfach wiederholt, und zwar ohne und mit angelegtem elektrischem Feld von verschiedener Feldstärke. Da der mittlere Plattenabstand beim Adsorptionskondensator 0,9 mm betrug, so sind die an die Platten gelegten Spannungen mit rund dem Faktor 11 zu multiplizieren, um zu den Werten der elektrischen Feldstärken in [Volt/cm] zu gelangen.

Die Adsorptionsversuche mit Kohlendioxyd wurden bei Zimmertemperatur und -80°C ausgeführt. In diesem Falle wurde ein großes doppelwandiges Metallgefäß, welches dauernd an der Cenko-Pumpe lag, mit Kohlensäurebrei in Toluol gefüllt und über das Adsorptionsgefäß geschoben. Bei den Versuchen mit Schwefeldioxyd wurde dasselbe Doppelmantelgefäß mit einer Kältemischung gefüllt, welche das Adsorptionsgefäß auf -10°C abkühlte. Die nachstehenden Tabellen 1 und 2 enthalten die Ergebnisse der Messungen. Zwischen den Versuchen wurde das Adsorptionsgefäß immer in gleicher Weise entgast. Die Reihenfolge der Angaben entspricht der der Messungen. Vorversuche wurden nicht mit eingetragen.

Wir bemerken sofort, daß die Versuche, bei welchen der Enddruck höher lag, d. h. die Durchströmung früher unterbrochen wurde, stärkere Veränderungen des Gemisches zeigen, also eine verstärkte Adsorption. Da wir in allen Fällen eine Zunahme an Wasserstoff im Gemisch in G_2 beobachten, bedeutet das zumindest eine stärkere Adsorption von Kohlendioxyd

am Aluminium. Da wir bei unserer Anordnung nicht feststellen konnten, wie groß der absolute Betrag des adsorbierten Gases ist, schließt die Versuchsauswertung natürlich nicht aus, daß auch etwas Wasserstoff am Aluminium

Tabelle 1. Adsorption von Kohlendioxyd.

Enddruck in cm Hg	Spannung am Ads.-Kondens. in Volt	Temperatur °C	% Wasserstoff im Gemisch in G_1	% Zunahme Wasserstoff in G_2
37	1000	24	40,4	$0,5 \pm 0,05$
25,3	1200	25	52,3	0,6
29,2	0	18	51,4	0,12
29	900	18,5	50,7	0,13
28	900	21	50,9	0,12
29	900	19,5	50,8	0,13
35,1	0	19	52,9	0,32
27,6	0	- 80	51,8	0,19
28,3	900	- 80	51,3	0,19
50,5	1500	24	50,3	1,52
49,9	0	26	52,8	0,43
48,7	1300	22	51,32	1,12
47,5	1500	- 80	50	0,17
51,7	1500	25,2	50	1,2
52,1	1500	25,2	50,1	1,2
50,9	1700	20	50	1,8
50,3	1700	- 80	49,7	0,42
50	1000	- 80	50,0	0,21
49,9	0	- 80	50,1	0,16
Ohne Ausheizen				
47	0	22	50	—
Ohne Kondensator				
51,2	0	23,1	51	0,08

Tabelle 2. Adsorption von Schwefeldioxyd.

Enddruck in cm Hg	Spannung am Ads.-Kondens. in Volt	Temperatur °C	% Wasserstoff im Gemisch in G_1	% Zunahme Wasserstoff in G_2
50,2	1500	24	50,5	$0,46 \pm 0,05$
52,5	1500	25	49,5	0,5
49,4	0	24,6	49,7	0,27
49,3	0	21,2	49,6	0,27
51,3	1000	26	50,3	0,3
49,7	1800	23	50	1,0
49,5	2000	24,5	49,8	1,37
49,1	2000	21	49,1	1,31
50,8	2000	- 10	48,9	1,49
50,1	0	- 10	50,2	0,5
52,5	1000	- 10	48,6	0,47
50,4	1000	- 10	50,3	0,66
50,3	1500	- 10	50,7	0,87
50,5	1800	- 10	50,2	1,1
Ohne Kondensator				
53,2	0	21,8	50	0,10
Ohne Kondensator				
50,1	0	- 10	50	0,17

adsorbiert worden ist. Jedenfalls sieht man aber eine Erhöhung der prozentischen Entmischung zugunsten des adsorbierten Kohlendioxyds im Falle eines elektrischen Feldes im Adsorptionsraum. Die Abhängigkeit der Änderung des Mischungsverhältnisses der Gaszusammensetzung von der angelegten Spannung zeigt Fig. 3, und zwar für Zimmertemperatur (18 bis 25° C) und für — 80° C. Von den in Tabelle 1 stehenden Werten für die prozentische Änderung wurde der Wert für dieselbe ohne Kondensator abgezogen und diese Zahlen in den Figuren benutzt.

In gleicher Weise wurden auch die Versuche mit Schwefeldioxyd durchgeführt, das ebenfalls mit Wasserstoff gemischt wurde. In diesem Falle wurde, entsprechend den bei CO₂ gemachten Erfahrungen, von Anfang

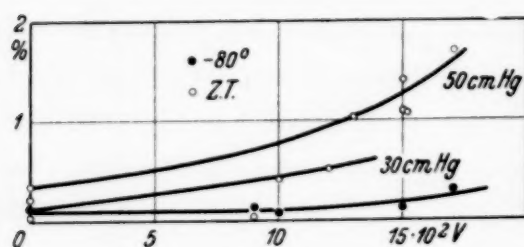


Fig. 3.

an bei höherem Enddruck der Versuch abgebrochen und konnte bei etwas höheren Spannungen am Adsorptionskondensator gearbeitet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Fig. 4 enthalten.

Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit Schwefeldioxyd

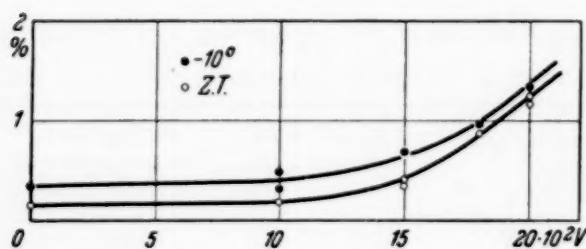


Fig. 4.

lassen erkennen, daß auch hier wegen der beobachteten prozentischen Zunahme im Gasgemisch an Wasserstoff eine stärkere Adsorption des Schwefeldioxyds am Aluminium stattgefunden hat. Hier zeigt sich freilich im Gegensatz zum Resultat bei Kohlendioxyd eine verstärkte Adsorption des SO₂ bei der niedrigen Temperatur, wie zu erwarten ist, also kein besonderer Einfluß des adsorbierten Wasserstoffs. Das hängt offenbar damit zusammen, daß der Wasserstoff bei — 80° C, wie in den Kohlendioxydversuchen, stärker adsorbiert wird als in den bei nur — 10° C sich abspielenden Versuchen mit Schwefeldioxyd, und infolgedessen die wahrscheinlich auch starke Adsorption des CO₂ bei — 80° C aus unseren Versuchen nicht ersichtlich ist.

Der allgemeine Charakter des Kurvenverlaufs entspricht jedenfalls keiner Linearität zwischen Zunahme der Adsorption und Feldstärke. Die Entmischungen durch Adsorption sind bei beiden Gemischen annähernd gleich, so daß also, vorausgesetzt, daß bei Zimmertemperatur die Adsorption des Wasserstoffs aus beiden Gemischen gleich stark erfolgt, auch die Ad-

sorptionen des CO_2 und SO_2 fast gleich sind und vom elektrischen Feld gleich stark beeinflußt werden. Jedenfalls ist ein Einfluß der Tatsache, daß das eine Gas Dipolcharakter hat (SO_2), für den Versuch nicht ausschlaggebend. Für die nachfolgende Diskussion der Versuchsergebnisse wollen wir annehmen, daß die Adsorption des Wasserstoffs bei Zimmertemperatur gegen die Adsorption der anderen Gase zu vernachlässigen ist.

Ob die Adsorption „polar“ verläuft, d. h. nur verstärkt wird an den positiven oder negativen Platten, läßt sich nicht feststellen. In darauf abzielenden Versuchen müßten etwa Platten gegen dünne Drahtgitter gestellt werden, d. h. die Adsorptionsfläche verschiedenen Potentials verschieden groß ausgebildet sein. Ein solcher Fall wäre für ein Dipolgas zu erwarten, dessen Dipol im Molekül asymmetrisch gelagert ist¹⁾.

Die etwas stärkere Wirkung des elektrischen Feldes auf die Adsorption des Kohlendioxyds relativ zu der des Schwefeldioxyds ist möglicherweise nur scheinbar und könnte mit der Adsorption des Wasserstoffs zusammenhängen. Bei Fortführung der Versuche wäre es wichtig, die wahren adsorbierten Mengen kennenzulernen. Bei den großen in Benutzung stehenden Volumina müßte aber eine sehr genaue Druckmessung bei hohen Druckwerten angewendet werden. Zur Kontrolle der für die adsorbierte Menge weiter unten berechneten Werte wurde nach einem Adsorptionsversuch das Gas durch Heizen ausgetrieben, aber nicht abgepumpt, sondern in einen 3-Liter-Ballon (G_2), der vorher vollkommen evakuiert wurde, geleitet und in diesem Ballon mit einem McLeod-Manometer der Gasdruck gemessen. Man erhielt die gleiche Größenordnung für die adsorbierte Menge wie oben berechnet. Für eine genauere Bestimmung ist diese Methode zu ungenau.

4. Besprechung der Meßergebnisse. Bevor dazu übergegangen werden kann, den Einfluß des elektrischen Feldes zu deuten, muß für den feldlosen Fall der Adsorption die Dicke der Adsorptionsschicht annähernd berechnet werden. Jedes Aluminiumplättchen hatte eine geometrische wirksame Fläche von 11 cm^2 auf beiden Seiten zusammen. Die gesamte Adsorptionsfläche war daher bei 300 Plättchen: 3300 cm^2 . Nehmen wir die von einem adsorbierten Molekül bedeckte Fläche gleich $1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ an, so wären in einer einmolekularen Schicht auf der gesamten geometrischen Fläche $3,3 \cdot 10^{18}$ Moleküle gebunden. Fragen wir jetzt nach der Zahl der Moleküle, die bei der Durchströmung des Adsorptionskondensators gebunden worden sind, so ergibt sich für die Abschätzung folgender Weg. Die gesamte Gasmenge im Gemisch betrug 6 Liter, davon also fast immer 3 Liter Wasser-

¹⁾ O. Blüh u. N. Stark, ZS. f. Phys. **43**, 584, 1927.

stoff und 3 Liter des zweiten Gases (CO_2 und SO_2). Der Druck des Gemisches im Ballon G_1 war annähernd bei den Versuchen 70 cm Hg. Durch Verbinden des Mischballons mit dem Adsorptionsgefäß, welches mit den Zuleitungen ein Volumen von rund 1 Liter hatte, sank der Druck sofort auf etwa 60 cm Hg, entsprechend der Volumenzunahme von 6 auf 7 Liter. Von jetzt ab sank der Druck langsam weiter bis auf 50 cm Hg, bei dem der Versuch abgebrochen wurde. Der mittlere Gasdruck, bei welchem die Adsorption am Aluminium sich abspielte, war also 55 cm Hg. Von den vorhandenen 7 Litern des Gasgemisches zu Anfang des Versuches beim Druck 60 cm Hg waren also bei Schluß des Versuches 8,4 Liter bei 50 cm Hg vorhanden, so daß demnach 1,4 Liter durch die Kapillaren ausgeströmt waren. Davon war die Hälfte Kohlendioxyd bzw. Schwefeldioxyd, also 0,7 Liter bei 50 cm Hg und auf Atmosphärendruck umgerechnet $0,46 \text{ Liter} = 460 \text{ cm}^3$. Da beim Feld 0 die prozentische Entmischung nach Durchströmen des Adsorptionskondensators etwa 0,2% betrug, wären $0,9 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ (oder SO_2) adsorbiert worden, alles unter der Annahme, daß die Adsorption des Wasserstoffs bei Zimmertemperatur sich vernachlässigen läßt und die beobachtete Entmischung nur auf die Adsorption des Kohlendioxyds bzw. des Schwefeldioxyds zurückgeführt wird. In $0,9 \text{ cm}^3$ eines Gases bei 1 Atm. sind aber $2,4 \cdot 10^{19}$ Moleküle vorhanden. Vergleicht man diese Zahl mit der Zahl für die auf der geometrischen Oberfläche in monomolekularer Schicht unterzubringenden Moleküle ($3,3 \cdot 10^{18}$), so ergibt sich ein Faktor 7. Dieser Faktor erklärt sich aber zwanglos in der Weise, daß ja die wahre Adsorptionsfläche wahrscheinlich 10 bis 100mal größer ist als die geometrisch ausgemessene, so daß also nicht einmal mit einer vollständigen Belegung der gesamten wahren Adsorptionsfläche bei unseren Versuchen gerechnet werden muß.

Nun zeigen die Versuche im elektrischen Felde, daß eine Zunahme der Adsorption stattfindet, die bei einer Spannung von 1500 Volt, d. h. einem Feld von rund 17000 [Volt/cm], bei beiden untersuchten Gasen etwa 1% beträgt. Die in diesem Felde adsorbierte Gasmenge ist also etwa fünfmal so groß als die ohne Feld adsorbierte (Faktor 35). Auch diese Gasmenge läßt sich nach dem Gesagten ohne weiteres auf der wahren Adsorptionsfläche in monomolekularer Schicht ausbreiten, ohne daß mehrfachmolekulare Schichten angenommen werden müssen. Selbstverständlich ist es nicht ausgeschlossen, daß die Adsorption bevorzugt an Spitzen und Kanten stattfindet, und daß besonders bei Anlegen des Feldes an Stellen hoher Feldstärke eine Art „Verflüssigung“ in Form einer „Pfützenbildung“ eintritt. Untersuchungen bei höheren Drucken und entsprechend höheren

Feldstärken mit längerer Strömungsdauer oder mit kleineren Adsorptionsflächen könnten über die weiteren Verhältnisse, insbesondere über die Ausbildung mehrfachmolekularer Schichten im elektrischen Felde Aufschluß bringen.

Wie schon einleitend bemerkt, erscheint es nach unseren heutigen theoretischen Vorstellungen über die Adsorptionskräfte nicht leicht einzusehen, welche Wirkung das elektrische Feld haben soll, bzw. es wäre eine solche erst bei wesentlich höheren Feldstärken zu erwarten¹⁾, als den hier zur Anwendung kommenden. Die Deutung, die möglich erscheint, liegt auf dem schon oben erwähnten Wege. Die unspezifische adsorptive Wirkung auf Dipol- und Quadrupolgas zeigt, daß die Adsorption durch Austauschkräfte zustande kommt. Ihnen ist es zu verdanken, daß es zu einer Adsorption überhaupt kommt, d. h. daß das Molekül an der Wand des Adsorbens in Distanzen der Größenordnung 10^{-8} cm angezogen und festgehalten wird. In diesen Bereichen sind aber die elektrostatischen Spiegelungskräfte bedeutend (im Verhältnis zu kT) und die Richtkräfte eines elektrischen äußeren Feldes mit diesen schon annähernd vergleichbar. Auch das dipollose Molekül erhält ein induziertes Moment. Während wir früher im Sinne der elektrostatischen Theorie die Zunahme der Adsorption durch ein elektrisches Feld dadurch zu erklären versuchten, daß die Adsorptionsenergie durch das Feld über größere Entfernungen von der Wand die thermische Energie der Gasmoleküle übersteigt, so ist dies nach der neuen Auffassung vom Adsorptionsvorgang nicht mehr notwendig. Das elektrische äußere Feld kann also die in die Berührung mit der Wand gebrachten Moleküle beeinflussen und im Sinne der dynamischen Vorstellung vom Adsorptionsvorgang in der Weise, daß es die Beweglichkeit in der Adsorptionsschicht vermindert bzw. die Verweilzeit erhöht. Die Wirkung des elektrischen Feldes innerhalb des Adsorptionsraumes kann auch darin gesehen werden, daß die Wiederverdampfung des adsorbierten Moleküls bevorzugt nach dem Adsorptionsraum selbst unter flachen Winkeln erfolgt. Eine Bestätigung dieser Vorstellung könnten Experimente bringen, um die Verweilzeiten selbst an Anordnungen zu messen, welche auf hohe Spannungen aufgeladen werden können.

Zur Weiterverfolgung der Frage erscheint auch die Methode von Oliphant²⁾ geeignet zu sein, welche in gewisser Hinsicht mit unserer verwandt ist, die uns aber erst nach Abschluß unserer Versuche bekannt wurde. Bei

¹⁾ O. Blüh und N. Stark, l. c. — ²⁾ W. Oliphant, Phil. Mag. 6, 422, 1928.

ihr wird das flüssige Adsorptiv in einem ruhenden Gasgemisch bewegt. Die fallenden Hg-Tröpfchen rufen durch Adsorption des einen Gases (CO_2) eine Konzentrationsänderung im unteren Teil des Gemisches hervor, wo das Tröpfchen durch Zusammenfließen mit anderen das adsorbierte Gas wieder abgeben soll, und diese teilweise Entmischung wird interferometrisch beobachtet. Es bestünde die Möglichkeit, die Tröpfchen hoch aufzuladen, und zwar auch mit verschiedenem Ladungssinn. Auch eine Übertragung auf feste Adsorbentien wäre möglich, indem man ein feines Pulver fallen läßt, das ebenfalls aufgeladen werden könnte. Bei Pulvern wäre nur die ungenaue Bestimmung der Oberfläche in Kauf zu nehmen, die aber nicht so wichtig ist, wenn nur die Gleichartigkeit in allen Versuchen gewährleistet bliebe.

Eine andere Erklärung der Ergebnisse wäre noch darin zu erblicken, daß an den Oberflächen nur gewisse aktive Stellen adsorbieren und dort das Adsorbens die Eigenschaften einer Flüssigkeit hat. Das elektrische Feld würde also seine Wirkung auf eine Flüssigkeit ausüben, also auf Moleküle mit starker gegenseitiger Beeinflussung. In solchen Flüssigkeiten treten bekanntlich Sättigungserscheinungen auf, sobald ein elektrisches oder magnetisches Feld angelegt wird, die zu einer Erniedrigung der Dielektrizitätskonstanten führt, usf. Damit im Zusammenhang stehend sind auch die beobachteten Viskositätszunahmen in Flüssigkeiten und Lösungen in einem elektrischen Felde, die weitaus größer sind als theoretisch erwartet werden konnte¹⁾.

Möglicherweise spielen aber bei der hier beobachteten elektrischen Beeinflussung der Adsorption elektrische Effekte eine Rolle, wie sie bei der Adsorption auftreten können. So nimmt z. B. Gold in Wasserstoff oder Sauerstoff eine Ladung an. Nach Mc Bain entstehen aus den adsorbierten Gasmolekülen in einem gewissen Prozentsatz Ionen, und zwar durch Anlagerung freier Elektronen, die wiederum zum Teil mit ihrer Ladung in den Gasraum austreten können. Diese Ionen können selbstverständlich durch das Feld beeinflußt werden.

In den vorliegenden Experimenten wurde zum ersten Male unter definierten Verhältnissen der Einfluß eines elektrischen Feldes auf den Adsorptionsvorgang untersucht. Es erscheint möglich, daß auch bei den bekannten clean-up-Erscheinungen in Gasentladungen, die bei niedrigen Drucken verlaufen, die Gasaufzehrung teilweise mit einer Adsorption der

¹⁾ Zum Beispiel A. Piekara, *Acta physica Polonica* **4**, 163, 1935; A. Paszynski, *Kolloid-ZS.* **70**, 180, 1935; P. Sokolow u. S. Sosinskii, *Acta physico-chem. USSR.* **5**, 691, 1936.

Moleküle im elektrischen Felde zusammenhängt, und nicht nur mit der Wirkung von Ionen. In *Röntgenröhren* sind auch die elektrischen Felder beträchtliche. Umgekehrt ist nicht anzunehmen, daß unsere Versuche mit clean-up-Vorgängen im Adsorptionskondensator zusammenhängen. Erstens verliefen die Versuche bei relativ hohen Drucken ziemlich weit unterhalb der Durchbruchfeldstärke; Sprühentladungen waren bei den angewendeten Spannungen nicht aufgetreten. Zweitens wäre aber dann der Effekt nicht im selben Maße von der Temperatur abhängig und gerade in umgekehrtem Sinne müßte eine Abhängigkeit vom Druck erwartet werden.

Ein praktischer Nutzen der elektrisch verstärkten Adsorption ist wohl nicht zu erwarten, weil die technisch verwendbaren Adsorbentien in Form feinverteilter Pulver benutzt werden. Eher wäre daran zu denken, daß verstärkte Kondensationserscheinungen im elektrischen Felde zu beobachten wären, die praktische Bedeutung gewinnen könnten. In dieser Richtung sind Versuche beabsichtigt.

Prag, Physikalisches Institut der Deutschen Universität, im Juli 1937.

Die Bildfehler der schwachen magnetischen Elektronenlinse.

Von **J. Gratsiatos** in Saloniki.

(Eingegangen am 6. August 1937.)

Die Bildfehler der kurzen schwachen magnetischen Elektronenlinse werden in erster Näherung berechnet.

Die Abweichungen vom Gaußschen Strahlengang der Elektronenbahnen in einer Elektronenlinse sind in der Näherung, die optisch den Bildfehlern dritter Ordnung entspricht, durch folgenden Ausdruck gegeben¹⁾:

$$\varrho + ir\delta = \frac{r_\alpha}{\sqrt{\Phi_\alpha}} e^{-i\chi} \int_{z_a}^z \frac{B_1 r_\beta}{\sqrt{\Phi}} e^{i\chi} dz - \frac{r_\beta}{\sqrt{\Phi_\alpha}} e^{-i\chi} \int_{z_a}^z \frac{B_1 r_\alpha}{\sqrt{\Phi}} e^{i\chi} dz. \quad (1)$$

Wir bezeichnen wie üblich mit r bzw. ψ den Abstand des Elektrons von der optischen Achse (z -Achse) bzw. den um diese Achse gezählten Winkel, mit Φ bzw. \mathfrak{H} das längs der Achse gemessene Potential bzw. die magnetische Feldstärke, führen χ durch folgende Gleichung ein:

$$\chi = \psi - \sqrt{\frac{e}{8m}} \int_{z_a}^z \frac{\mathfrak{H}}{\sqrt{\Phi}} dz, \quad (2)$$

und schließlich:

$$u = r e^{i\chi}, \quad \bar{u} = r e^{-i\chi}.$$

Dann ist:

$$\left. \begin{aligned} B_1 e^{i\chi} &= u' \left[\Phi \omega' + i \sqrt{\frac{e\Phi}{2m}} \left(\omega \mathfrak{H} - \frac{r^2}{4} \mathfrak{H}'' \right) \right] \\ &\quad + u \left[\frac{r^2}{32} \Phi^{(4)} - \frac{\omega}{2} \Phi'' + \frac{er^2}{16m} \mathfrak{H} \mathfrak{H}'' - \frac{e\omega}{4m} \mathfrak{H}^2 \right. \\ &\quad \left. + i \sqrt{\frac{e\Phi}{8m}} \left(\omega \mathfrak{H}' + \omega' \mathfrak{H} - \frac{r^2}{8} \mathfrak{H}'' \right) \right], \\ \omega &= \frac{r^2 \Phi''}{8\Phi} + \frac{1}{2} u \bar{u}' + \frac{er^2 \mathfrak{H}^2}{16m\Phi} + \frac{i}{8} \sqrt{\frac{2e}{m\Phi}} \mathfrak{H} (u \bar{u}' - \bar{u} u'). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(Striche bedeuten Ableitungen nach z .)

¹⁾ O. Scherzer, ZS. f. Phys. **101**, 593, 1936.

Die Bahn des betrachteten Elektrons denken wir uns durch geometrische Bestimmungsstücke r_a , ψ_a , r'_a , ψ'_a gegeben, die sich auf die Ebene $z = z_a$ beziehen. r_a und r_β sind die Lösungen der Gleichung

$$\sqrt{\Phi} \frac{d}{dz} \left(\sqrt{\Phi} \frac{dr}{dz} \right) = - \left(\frac{\Phi''}{4} + \frac{e}{8m} \mathfrak{H}^2 \right) r, \quad (4)$$

die so gewählt sind, daß für $z = z_a$ gilt:

$$r_a = 0, \quad r'_a = 1; \quad r_\beta = 1, \quad r'_\beta = 0.$$

In (1) sind die für den Gaußschen Strahlenverlauf gültigen Funktionen $r(z)$ und $u(z)$ einzusetzen, welche bekanntlich der Gleichung (4) genügen. ϱ und δ sind dann die durch die Bildfehler dritter Ordnung bedingte radiale bzw. azimuthale Abweichung vom Gaußschen Strahlengang, und zwar für irgendeine Ebene z innerhalb oder außerhalb der Linse [r_a , r_β und $e^{-i\chi}$ vor den Integralen in (1) beziehen sich natürlich auf diese Ebene].

Im Falle der kurzen, schwachen, magnetischen Linse, wo

$$\Phi = \text{const} = \Phi_0, \quad \sqrt{\frac{e}{m}} \int_{-\infty}^z \mathfrak{H} dr \ll \Phi_0,$$

h (Abstand der Hauptpunkte) $\ll f$ (Brennweite), lassen sich die einzelnen Bildfehler in erster Näherung, d. h. bei Vernachlässigung aller Glieder,

die $\sqrt{\frac{e}{m\Phi_0}} \mathfrak{H}$ in höherer als der zweiten Potenz enthalten, folgendermaßen berechnen:

Wir betrachten ein paralleles Strahlenbündel beliebiger Richtung. Die Ebene der Blende, durch die es begrenzt wird, wählen wir als Ebene $z = z_a$ und zugleich als Ebene $z = 0$: Sie liege zunächst vor der Linse. Für denjenigen Strahl des Bündels, für welchen in der Blendenebene $u = \sigma$ (reell) ist, gilt dann:

$$u = (r'_a + i r_a \chi'_a) r_a + \sigma r_\beta = (\lambda + i \mu) r_a + \sigma r_\beta, \quad \lambda = r'_a, \quad \mu = r_a \chi'_a.$$

In der bildseitigen Brennebene der Linse $z = z_f$ haben r_a , r_β und u die Werte

$$(r_a)_{z_f} = f, \quad (r_\beta)_{z_f} = 0, \quad (u)_{z_f} = (\lambda + i \mu) f.$$

Daraus und aus

$$(u)_{z_f} = (r_\alpha e^{i\chi})_{z_f} = \sqrt{\lambda^2 + \mu^2} f(e^{i\chi})_{z_f}$$

folgt:

$$(r_\alpha e^{-i\chi})_{z_f} = \frac{\lambda - i\mu}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}} f.$$

Damit erhalten wir aus (1) für die gesamte Abweichung dritter Ordnung dieses Strahles vom Gaußschen Bildpunkt, der dem betrachteten Strahlenbündel in der bildseitigen Brennebene entspricht:

$$(q + i r \delta)_{z_f} = \frac{\lambda - i\mu}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}} \frac{f}{\Phi_0} \int_0^{z_f} B_1 r_\beta e^{i\chi} dz. \quad (5)$$

Das Azimut des Gaußschen Bildpunktes beträgt $(\chi)_{z_f} + \Psi$, wobei nach (2)

$$\Psi = \sqrt{\frac{e}{8m\Phi_0}} \int_{\text{u. d. Linse}} \mathfrak{H} dz$$

ist. Wählen wir die x -Achse eines kartesischen Koordinatensystems xy in der Blendenebene so, daß sie vom betrachteten Strahle geschnitten wird, beziehen wir die Punkte der Brennebene auf ein Koordinatensystem $x^* y^*$, das gegen das ursprüngliche um Ψ verdreht ist und bezeichnen die Abweichungen in der x^* - bzw. y^* -Richtung mit Δx^* bzw. Δy^* , so können wir statt (5) schreiben:

$$\Delta x^* + i \Delta y^* = \frac{f}{\Phi_0} \int_0^{z_f} B_1 r_\beta e^{i\chi} dz. \quad (6)$$

Diesen Ausdruck spalten wir in die einzelnen Bildfehler auf, indem wir ihn nach Potenzen von σ , $\lambda + i\mu$ und $\lambda - i\mu$ entwickeln. In der angestrebten Näherung dürfen wir für r_α , r_β , u und deren Ableitungen die „nullten“ Näherungen einsetzen:

$$\left. \begin{aligned} r_\alpha = z, r'_\alpha = 1; \quad r_\beta = 1, r'_\beta = 0; \\ u = (\lambda + i\mu) z + \sigma, u' = \lambda + i\mu. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Die Teilintegrale können wir durch partielle Integration der Ableitungen von \mathfrak{H} vereinfachen, wobei die Integrationsgrenzen keinen Beitrag liefern, da \mathfrak{H} und seine Ableitungen dort verschwinden. So entsteht:

$$\begin{aligned} \Delta x^* + i \Delta y^* = & -\sigma^3 \frac{ef}{16 m \Phi_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}'^2 dz \\ & -\sigma^2 (\lambda + i\mu) \frac{ef}{8 m \Phi_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}'^2 z dz - \sigma^2 (\lambda - i\mu) \frac{ef}{16 m \Phi_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}'^2 z dz \\ & + \sigma (\lambda + i\mu)^2 \left[\frac{ef}{16 m \Phi_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}^2 dz - \frac{ef}{16 m \Phi_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}'^2 z^2 dz \right] \\ & + \sigma (\lambda^2 + \mu^2) \left[-\frac{ef}{8 m \Phi_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}^2 dz - \frac{ef}{8 m \Phi_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}'^2 z^2 dz \right] \\ & + (\lambda + i\mu) (\lambda^2 + \mu^2) \left[-\frac{ef}{16 m \Phi_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}^2 z dz \right. \\ & \left. - \frac{ef}{16 m \Phi_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}'^2 z^3 dz + \frac{i}{4} f \sqrt{\frac{e}{8 m \Phi_0}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H} dz \right]. \quad (8) \end{aligned}$$

In dieser Entwicklung stellen die Koeffizienten von σ^3 , $\sigma^2 (\lambda + i\mu)$, usw. die Bildfehler dar, in der Reihenfolge: Sphärische Aberration, Komastrich, Komaseibchen, Astigmatismus, mittlere Bildwölbung, Verzeichnung¹⁾.

Wir haben die Blendenebene außerhalb der Linse angenommen. Man sieht aber unmittelbar ein, daß obige Ausdrücke für die Bildfehler in unserer Näherung auch für den Fall gültig sind, wo die Blende innerhalb der Linse gelegen ist²⁾. Sie gelten auch im Falle, in dem das Objekt im Endlichen liegt. Betrachten wir nämlich in der Objektebene $z = z_a$ einen komplexen Objektpunkt $u = u_a$ und den durch ihn gehenden Strahl, der die Blendenebene $z = 0$ im Punkte $u = \sigma$ trifft, so können wir in unserer Näherung analog zu (7) setzen:

$$r_a = z - z_a, \quad r_\beta = 1; \quad u = \frac{u_a}{z_a} z + \left(1 - \frac{z}{z_a}\right) \sigma \quad \text{usw.}$$

¹⁾ Die Begründung ist der von Scherzer (l. c. S. 598) gegebenen ganz analog. — ²⁾ Liegt sie hinter der Linse, so hat man ihr Gaußsches Bild als Ebene $z = z_a = 0$ zu wählen.

In diesem Falle gilt nun entsprechend (6):

$$\Delta x^* + i \Delta y^* = \frac{V}{\Phi_0} \int_{z_a}^{z_b} B_1 r_a e^{i\chi} dz,$$

V = Vergrößerungsverhältnis für die Bildebene $z = z_b$. Die Koeffizienten der Entwicklung der rechten Seite nach Potenzen von σ , u_a , \bar{u}_a bringen die Bildfehler zum Ausdruck. Nach Streichung aller Glieder in z/z_a , das im Falle der reellen Abbildung von der Größenordnung $e/m\Phi_0 \int \mathfrak{H}^2 dz$ ist ¹⁾ und somit in unserer Näherung vernachlässigt werden kann, bekommen wir für die Bildfehler die gleichen Ausdrücke wie oben, bis auf die Ersetzung von f durch z_b (Abstand des Objektpunktes von der Linse).

Saloniki, Universität, August 1937.

¹⁾ Wir denken uns den Nullpunkt von z im Innern oder in der Nähe der Linse. Dann muß $|z_a| \geq f = \frac{8 m \Phi_0}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{H}^2 dz}$ sein, während innerhalb der Linse

$z \ll f$ ist. Wenn aber die Blendenebene weiter entfernt ist, so gilt für den betrachteten Strahl

$$u = \frac{\sigma}{z_B - z_a} (z - z_a) - \frac{u_a}{z_B - z_a} (z - z_B)$$

(z_B = Abszisse der Blendenebene), und obige Bildfehlerausdrücke erhalten, in ihrer oben angegebenen Reihenfolge, die Faktoren $\frac{z_a^3}{(z_a - z_B)^3}$, $\frac{z_a^2 z_B}{(z_a - z_B)^3}$, $\frac{z_a z_B^2}{(z_a - z_B)^3}$, $\frac{z_B^3}{(z_a - z_B)^3}$. Dabei wird angenommen, daß z_B mindestens von der Größenordnung f ist.

Diamagnetismus des Elektronengases.

Von A. Papapetrou in Athen.

(Eingegangen am 31. August 1937.)

Auf Grund einer genaueren Berechnung der Energie des Elektronengases im Magnetfeld wurde früher¹⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß bei schwachen Feldern ein starker Diamagnetismus zu erwarten sei. Diese Vermutung ist unrichtig; das magnetische Verhalten des Elektronengases bleibt auch bei schwachen Feldern normal.

1. In einer früheren Mitteilung¹⁾ ist die Energie des Elektronengases in einem starken, oberhalb einer bestimmten Grenze liegenden Magnetfeld unter Berücksichtigung der Randwirkung berechnet worden. Die Rechnung ergab neben dem Landauschen, in H quadratischen Energieterm, noch ein zweites vom Feld unabhängiges, die Randwirkung darstellendes Zusatzglied. Aus der Art der Rechnung konnte man den Eindruck haben, daß dieses Zusatzglied ebenfalls dem Magnetfeld zuzuschreiben sei. Daraus wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß bei schwachen Feldern das Elektronengas einen abnorm starken Diamagnetismus besitzen würde. Eine unmittelbare Prüfung dieser Vermutung konnte aber damals nicht vorgenommen werden.

Es wird jetzt gezeigt, daß dies unrichtig ist. Zunächst wird die Suszeptibilität des Elektronengases bei sehr schwachen Feldern berechnet. In diesem Fall ist die Landausche Methode nicht mehr anwendbar, da die Oszillatorbahndimensionen viel größer als die Kastendimensionen sind. Die Rechnung läßt sich aber bei genügend schwachen Feldern nach den Methoden der Störungsrechnung ausführen, und ergibt genau die Landausche Suszeptibilität. Ferner wird die Energie des Elektronengases ohne Magnetfeld berechnet, wobei es sich ergeben wird, daß das in l. c. gefundene Zusatzglied auch hier als Oberflächenenergie existiert. Der Diamagnetismus des Elektronengases bleibt also bei schwachen Feldern durchaus normal.

2. Die Schrödinger-Gleichung ist aus l. c. (3) zu entnehmen:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi - \frac{he}{2\pi i m c} H y \frac{\partial \psi}{\partial x} + \left[E - \frac{e^2}{2 m c^2} H^2 y^2 \right] \psi = 0, \quad (1)$$

¹⁾ ZS. f. Phys. **106**, 9, 1937; im folgenden mit l. c. bezeichnet.

wobei jetzt die Elektronenladung mit $-e$ bezeichnet ist. Wir setzen wieder:

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h}(wx + kz)} \cdot v(y); \quad (2)$$

$$w = \frac{h}{A} W, \quad k = \frac{h}{C} K; \quad W, K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (3)$$

wobei A und C die Periodenlängen für die x - und z -Richtung bedeuten. Dann befriedigt v die Gleichung:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 v}{dy^2} + \left[E' - \left(\frac{e^2 H^2 y^2}{2 m c^2} + \frac{e H w y}{m c} \right) \right] v = 0; \quad (4)$$

$$E' = E - \frac{w^2 + k^2}{2 m}. \quad (5)$$

Die Summe

$$V = \frac{e^2 H^2 y^2}{2 m c^2} + \frac{e H w y}{m c} \quad (6)$$

werden wir als die Störungsenergie betrachten. Dann sind die ungestörten Eigenfunktionen und Eigenwerte von (4):

$$v_{n_0} = \sqrt{\frac{2}{B}} \cdot \sin \frac{\pi n \left(y + \frac{B}{2} \right)}{B}; \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (7)$$

$$E'_{n_0} = E_1 n^2 = \frac{h^2}{8 m B^2} \cdot n^2. \quad (8)$$

Dabei wurde als Anfangspunkt für y die Mitte der Plattendicke B genommen.

Die gestörten Eigenfunktionen sind:

$$v_n = v_{n_0} + \sum'_m \frac{V_{mn}}{E'_{n_0} - E'_{m_0}} v_{m_0}; \quad (9)$$

$$V_{mn} = \int V v_{m_0} v_{n_0} dy. \quad (10)$$

Wir wollen hier nicht die Energie, sondern gerade die Stromverteilung und daraus das magnetische Moment des Gases berechnen. Die x -Komponente der Geschwindigkeit ist wegen der Anwesenheit des magnetischen Feldes:

$$u = -\frac{w}{m} + \frac{e}{m c} A_x = -\frac{w}{m} - \frac{e H y}{m c}. \quad (11)$$

Es wird also die Stromverteilung:

$$s_x = \sum \frac{e}{c} \left(\frac{w}{m} + \frac{e H y}{m c} \right) v_n^2, \quad (12)$$

wobei \sum Summation über alle besetzten Zustände (n, W, K) bedeutet. Daraus wird sich das magnetische Moment ergeben:

$$M = - \int s_x y dy. \quad (13)$$

Bei der Rechnung dürfen wir uns natürlich auf die in H linearen Glieder beschränken¹⁾. Es wird nach (6) und (10):

$$V_{mn} = \frac{eHwB}{mc} f_{mn}; \quad f_{mn} = \frac{1}{B} \int y v_{m0} v_{n0} dy. \quad (14)$$

Ferner nach (8) und (9):

$$v_n^2 = v_{n0}^2 + \frac{2eHwB}{mcE_1} \sum'_m \frac{f_{mn}}{n^2 - m^2} v_{m0} v_{n0}.$$

Daraus folgt für die Stromverteilung:

$$s_x = \frac{e^2 H}{mc^2} \sum y v_{n0}^2 + \frac{2e^2 HB}{m^2 c^2 E_1} \sum w^2 \sum'_m \frac{f_{mn}}{n^2 - m^2} v_{m0} v_{n0}.$$

Und für das magnetische Moment:

$$M = -\frac{e^2 H}{mc^2} \sum \int y^2 v_{n0}^2 dy - \frac{2e^2 HB^2}{m^2 c^2 E_1} \sum w^2 f_n; \quad (15)$$

$$f_n = \sum'_m \frac{f_{mn}^2}{n^2 - m^2}. \quad (16)$$

Die Rechnung ergibt:

$$\int y^2 v_{n0}^2 dy = \frac{B^2}{12} \left(1 - \frac{6}{\pi^2 n^2}\right), \quad (17)$$

$$\left. \begin{aligned} f_{mn} &= -\frac{8mn}{\pi^2 (n^2 - m^2)^2} && \text{für } n - m \text{ ungerade,} \\ f_{mn} &= 0 && \text{für } n - m \text{ gerade.} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Es wird also nach (16):

$$f_n = \frac{64}{\pi^4} \sum''_m \frac{n^2 m^2}{(n^2 - m^2)^5},$$

wobei \sum''_m Summation über alle m -Werte mit ungeradem $n - m$ bedeutet.

Diese Summation läßt sich nach der Methode der Zerlegung in Partialbrüche ausführen. Man findet:

$$\begin{aligned} \frac{n^2 m^2}{(n^2 - m^2)^5} &= \frac{1}{32n} \left[\frac{1}{(n-m)^5} + \frac{1}{(n+m)^5} \right] + \frac{1}{64n^2} \left[\frac{1}{(n-m)^4} + \frac{1}{(n+m)^4} \right] \\ &\quad - \frac{1}{128n^3} \left[\frac{1}{(n-m)^3} + \frac{1}{(n+m)^3} \right] - \frac{5}{256n^4} \left[\frac{1}{(n-m)^2} + \frac{1}{(n+m)^2} \right] \\ &\quad - \frac{5}{256n^5} \left[\frac{1}{n-m} + \frac{1}{n+m} \right]. \end{aligned}$$

¹⁾ Offenbar ist dies damit gleichbedeutend, daß man sich in der Berechnung der Energie auf die in H quadratischen Glieder beschränkt. Dabei wird man natürlich bis zur zweiten Näherung rechnen müssen.

Bei der Summation verschwinden die drei ungeraden Terme. Es ergibt sich schließlich¹⁾:

$$f_n = \frac{2}{\pi^4 n^2} \left(\frac{1}{1^4} + \frac{1}{3^4} + \dots \right) - \frac{5}{2\pi^4 n^4} \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{3^2} + \dots \right).$$

Es ist aber:

$$\frac{1}{1^4} + \frac{1}{3^4} + \dots = \frac{\pi^4}{96}, \quad \frac{1}{1^2} + \frac{1}{3^2} + \dots = \frac{\pi^2}{8}.$$

Es wird also:

$$f_n = \frac{1}{48 n^2} - \frac{5}{16 \pi^2 n^4}. \quad (19)$$

Wir betrachten zunächst den ersten Teil von M in (15). Es ist nach (17):

$$-M_1 = \frac{e^2 H B^2}{12 m c^2} \sum_n \left(1 - \frac{6}{\pi^2 n^2} \right) \sum_{w_K}.$$

\sum_{w_K} ist die Anzahl der besetzten Zustände mit dem vorgegebenen Wert von n .

Sie läßt sich leicht durch Integration auf Grund von (3) bestimmen. Man findet:

$$\sum_{w_K} = \int 2 \frac{A C}{h^2} d\omega dk = \frac{4 \pi A C m}{h^2} (\zeta - E_1 n^2). \quad (20)$$

Es ist also:

$$-M_1 = \frac{\pi V}{3} \cdot \frac{e^2 H B}{h^2 c^2} \cdot \sum_n \left(1 - \frac{6}{\pi^2 n^2} \right) (\zeta - E_1 n^2).$$

In dieser neuen Summe ist bei kleinen n -Werten der Summand wegen seines ersten Faktors nicht mehr langsam veränderlich. Deshalb ist bei ihrer Berechnung besondere Vorsicht notwendig: Wir wählen eine genügend große Zahl n_1 , so daß der Summand schon langsam veränderlich geworden ist, welche aber immer noch beträchtlich kleiner als die maximale besetzte Zahl n_{\max} ist. Dann wird:

$$\sum_n = \sum_1^{n_1} + \sum_{n_1+1}^{n_{\max}}.$$

Der erste Term soll als Summe berechnet werden, während für den zweiten geschrieben werden darf²⁾:

$$\sum_{n_1+1}^{n_{\max}} \varphi(n) = \int_{n_1+1/2}^{n_0} \varphi(n) dn + \frac{1}{24} \varphi'(n_1 + \frac{1}{2}); \quad (21)$$

$$n_0 = \sqrt{\zeta/E_1}. \quad (22)$$

¹⁾ Man überzeugt sich leicht, daß dieses Ergebnis auch für ungerade n gilt.
²⁾ Dadurch ist offenbar auch die Stetigkeit im Abfall der Fermischen Funktion berücksichtigt.

Wir geben hier gleich das Endergebnis dieser Rechnung an:

$$\sum_n \left(1 - \frac{6}{\pi^2 n^2}\right) (\zeta - E_1 n^2) = E_1 \left(\frac{2}{3} n_0^3 - \frac{3}{2} n_0^2 + \frac{12}{\pi^2} n_0\right).$$

Es ist also:

$$-M_1 = \frac{\pi V}{3} \cdot \frac{e^2 H B E_1}{h^2 c^2} \cdot \left(\frac{2}{3} n_0^3 - \frac{3}{2} n_0^2 + \frac{12}{\pi^2} n_0\right). \quad (23)$$

In ähnlicher Weise läßt sich auch der zweite Teil von M berechnen. Man findet:

$$\begin{aligned} \sum w^2 f_n &= \sum_n f_n \sum_{w < > K} w^2, \\ \sum_{w < > K} w^2 &= \frac{2\pi A C m^2}{h^2} (\zeta - E_1 n^2)^2, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\sum_n f_n (\zeta - E_1 n^2)^2 = \frac{E_1^2}{12} \left(-\frac{2}{3} n_0^3 + \frac{3}{2} n_0^2 - \frac{10}{\pi^2} n_0\right).$$

Also schließlich:

$$-M_2 = \frac{\pi V}{3} \cdot \frac{e^2 H B E_1}{h^2 c^2} \cdot \left(-\frac{2}{3} n_0^3 + \frac{3}{2} n_0^2 - \frac{10}{\pi^2} n_0\right). \quad (25)$$

Aus (23) und (25) folgt:

$$-M = \frac{2V}{3\pi} \cdot \frac{e^2 H B E_1 n_0}{h^2 c^2}. \quad (26)$$

Es ergibt sich daraus unter Berücksichtigung von (8) und (22):

$$\chi = \frac{M}{VH} = -\frac{e^2 \sqrt{2m\zeta}}{6\pi m c^2 h}, \quad (27)$$

was merkwürdigerweise mit dem Landauschen Ergebnis genau übereinstimmt.

3. Wir berechnen schließlich die Energie des Elektronengases ohne Magnetfeld. Es ist nach (5) und (8):

$$E_{nw < > K} = E_1 n^2 + \frac{w^2 + k^2}{2m}.$$

Daraus folgt für die Gesamtenergie:

$$E = \sum \left(E_1 n^2 + \frac{w^2 + k^2}{2m}\right). \quad (28)$$

Es ist jetzt:

$$\sum E_1 n^2 = \sum_n E_1 n^2 \sum_{w < > K}.$$

Ferner:

$$\sum \frac{w^2}{2m} = \sum \frac{k^2}{2m} = \sum_n \frac{1}{2m} \sum_{w_K} w^2.$$

Daraus folgt, mit (20) und (24):

$$E = \frac{2\pi A C m}{h^2} \sum_n (\zeta^2 - E_1^2 n^4). \quad (29)$$

Die Summation über n läßt sich als Integration von $n = \frac{1}{2}$ bis n_0 ausführen. Es ergibt sich schließlich, unter Berücksichtigung von (8) und (22):

$$E = \frac{8\pi V (2m\zeta)^{3/2} \zeta}{5h^3} \left(1 - \frac{5h}{16B\sqrt{2m\zeta}}\right). \quad (30)$$

Wir bemerken gleich, daß dieses Ergebnis mit Gleichung (21) in l. c. bei $H = 0$ identisch ist.

Andererseits ist die Gesamtanzahl der Elektronen:

$$N = \sum_n \sum_{w < > K}. \quad (31)$$

Die Rechnung läßt sich in ähnlicher Weise ausführen und ergibt:

$$N = \frac{8\pi V (2m\zeta)^{3/2}}{3h^3} \left(1 - \frac{3h}{8B\sqrt{2m\zeta}}\right). \quad (32)$$

Auch dieses Ergebnis ist mit Gleichung (23) in l. c. bei $H = 0$ identisch. Daraus folgt, daß das in l. c. gefundene Zusatzglied in die Energie auch ohne Magnetfeld eintritt, also einfach eine vom Magnetfeld unabhängige Oberflächenenergie darstellt. Für die Suszeptibilität kann dieses Glied keine Bedeutung haben.

Herrn Prof. Bethe danke ich herzlich für eine Aussprache über die Ergebnisse der ersten Arbeit, welche den Anlaß für den letzten Teil der vorliegenden Arbeit gegeben hat.

(Aus dem Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G.
Ludwigshafen a. Rhein.)

Massenspektrographische Untersuchungen an Stickstoffwasserstoffen.

Von **Karl Schäfer** und **R. Conrad**.

(Eingegangen am 4. September 1937.)

Es werden die in einer Kanalstrahlröhre bei Füllung mit Ammoniak und Hydrazin auftretenden Ionen nach der Parabelmethode festgestellt. Die Ergebnisse werden mit denen amerikanischer Forscher verglichen.

In einer vor einiger Zeit erschienenen Arbeit von Taylor¹⁾ aus dem Millikanschen Institut wurden die in den Gasen Ammoniak und Hydrazin gefundenen positiven Ionen, die durch Beschießen mit Elektronen niedriger Geschwindigkeit (20 bis 120 Volt) erzeugt wurden, mitgeteilt. Dies gibt uns Veranlassung, seither nicht veröffentlichte massenspektrographische Untersuchungen an diesen Gasen mitzuteilen, besonders da die Untersuchungen auch auf die negativen Ionen ausgedehnt und zur Ionenerzeugung hohe Spannungen (Kanalstrahlröhre, Spannung etwa 10 kV) benutzt wurden.

Bei normalen Expositionszeiten fanden wir die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Massenparabeln:

Masse	Positive Ionen	Negative Ionen	Masse	Positive Ionen	Negative Ionen
14	N^+ (stark)	—	17	NH_3^+ (stark)	—
15	NH^+ (schwach)	NH^- (stark)	18	—	—
16	NH_2^+ (stark)	NH_2^- (stark)	28	N_2^+ (stark)	—

Bei den Gasen Ammoniak und Hydrazin sowie bei einem Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff traten dieselben Ionen auf.

Bemerkenswert ist bei den positiven Ionen das Fehlen des in der Chemie bekannten Ions NH_4^+ und weiterhin das Fehlen der höheren Stickstoffwasserstoffionen mit zwei und drei Stickstoffatomen. Bei den negativen Ionen, die in unserem Massenspektrographen durch gleichzeitige Umschaltung des elektrischen und magnetischen Feldes untersucht werden können, und die aus den Kanalstrahlteilchen durch eine doppelte Anlagerung von Elek-

¹⁾ D. D. Taylor, Phys. Rev. **47**, 666, 1935.

tronen entstehen, fällt das Fehlen der Massen 14, 17 und 28 auf, entsprechend den Ionen N^- , NH_3^- und N_2^- . Das Fehlen von NH_3^- ist nach dem Grimm-schen¹⁾ Hydridverschiebungssatz dadurch erklärbar, daß das Molekül NH_3 eine edelgasähnliche Elektronenhülle besitzt und ihm daher die zur Anlagerung eines weiteren Elektrons nötige Elektronenaffinität fehlt. Das Fehlen von N_2^- wird von Bradbury²⁾ dadurch erklärt, daß das Molekül N_2 einen $^1\Sigma$ -Term mit abgesättigtem Elektronenspin besitzt. Nach Bradbury bilden zweiatomige Moleküle im $^1\Sigma$ - bzw. 1S_0 -Zustand keine stabilen negativen Ionen. Besonders auffallend ist das Fehlen des Ions N^- , da die im periodischen System benachbarten Ionen C^- und O^- unter ähnlichen Bedingungen im Massenspektrographen gefunden werden. Dieses Fehlen von N^- wurde schon früh von J. J. Thomson³⁾ und in jüngster Zeit auch von Tate, Smith und Vaughan⁴⁾ massenspektrographisch festgestellt. Die Anlagerung eines achten Elektrons würde vermutlich zu einem 3P -Term führen, der keiner abgeschlossenen Schalenkonfiguration entspricht. Daher erscheint die Anlagerung eines solchen Elektrons schon aus diesem Grunde unwahrscheinlich, abgesehen von energetischen Verhältnissen, die man nicht überblicken kann.

Ein Vergleich mit den Resultaten von Taylor ergibt, daß dort die bei uns fehlende Masse 18 (NH_4^+) relativ stark auftritt: ihre Intensität ist bei Ammoniak im Mittel das 0,8fache der NH_3^+ -Parabel, bei Hydrazin entsprechend das 0,3fache. Bei Hydrazin treten weiterhin bei Taylor die Massen 29, 30, 31 und 32 mit deutlicher, wenn auch äußerst schwacher Intensität auf, entsprechend den Ionen N_2H^+ , $N_2H_2^+$, $N_2H_3^+$ und $N_2H_4^+$. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in der geringeren Elektronenenergie bei der Erzeugung der Ionen zu suchen. Dabei ist aber, besonders bei der Masse 18, an eine eventuelle Verunreinigung mit Wasser (ungenügende Trocknung der Gase) zu denken.

Bei stark überexponierten Aufnahmen mit 300facher Expositionszeit treten bei Ammoniak und Hydrazin bei unseren Untersuchungen neben jetzt praktisch unvermeidbaren Verunreinigungslinien durch Kohlenwasserstoffe (Masse 12 C^+ und 13 CH^+) noch die Linien mit den Massen 18, 29 und 30 jeweils mit einer Intensität von etwa $1/300$ der NH_3^+ -Parabel auf, die man deuten könnte als NH_4^+ , N_2H^+ und $N_2H_2^+$; dabei ist aber zu bedenken, daß

¹⁾ H. G. Grimm, Chem. Kalender **1**, 63, 1925; ZS. f. Elektrochem. **31**, 474, 1925. — ²⁾ N. E. Bradbury, Journ. Chem. Phys. **2**, 840, 1934. — ³⁾ J. J. Thomson, Rays of positive Electricity 1921. — ⁴⁾ J. T. Tate, P. T. Smith u. A. L. Vaughan, Phys. Rev. **48**, 525, 1935.

das Stickstoffisotop mit der Masse 15 in einer relativen Häufigkeit¹⁾ vorhanden ist, die gestattet, die Linie mit der Masse 18 anzusprechen als $^{15}\text{NH}_3^+$ und die mit der Masse 29 als das Molekülion $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$. Obwohl die Parabel mit der Masse 30 sehr schwach ist, läßt sie sich aus Intensitätsgründen doch nicht deuten als $^{15}\text{N}_2^+$; neben einer Deutung als $^{14}\text{N}_2\text{H}_2^+$ ist bei diesen extremen Belichtungsverhältnissen noch an eine eventuelle Überlagerung mit NO^+ zu denken. Das Auflösungsvermögen der Apparatur reicht nicht aus, um NO^+ von N_2H_2^+ zu trennen.

In bezug auf die früheren Untersuchungen von Eisenhut und Conrad²⁾ an Kohlenwasserstoffen ist zu sagen, daß *dabei* in Übereinstimmung mit der chemischen Erfahrung als wichtigstes Resultat eine sehr große Anzahl der möglichen Kombinationen der zwei Atomsorten als positive Ionen gefunden wurden. Es traten Ionengruppen mit zwei, drei und mehr Kohlenstoffatomen auf. Bei den Stickstoffwasserstoffen dagegen treten, wie wir gesehen haben, außer dem Molekülion N_2^+ keine Ionen der höheren Gruppen auf. In Frage kommen eventuell nur noch N_2H^+ und N_2H_2^+ mit einer Intensität allerdings von weniger als $1/300$ der NH_3^+ -Parabel. Auf diese geringe Fähigkeit des Stickstoffatoms, Ketten zu bilden, haben, vom energetischen Standpunkt aus betrachtet, Grimm und Wolff³⁾ hingewiesen.

Unsere Feststellungen an den *negativen* Ionen stehen auch im Einklang mit den Ergebnissen einer Arbeit von Bradbury⁴⁾ über die Bildung von negativen Ionen in Gasen durch Elektronenanlagerung. Experimentell findet er in Ammoniak bei niederen Elektronenenergien kein Auftreten von negativen Ionen, entsprechend dem Fehlen des Ions NH_3^- bei unseren Untersuchungen. Erst bei höheren Elektronenenergien treten negative Ionen auf, und ihr Entstehen wird durch eine Dissoziation des selbst keine Elektronenaffinität besitzenden Moleküls NH_3 gedeutet nach folgendem Elementarprozeß: $\text{NH}_3 + e^- = \text{NH}_2^- + \text{H}$. Die vermutete Existenzmöglichkeit der Ionen NH_2^- bzw. NH^- wird durch die vorliegenden Untersuchungen experimentell bestätigt.

¹⁾ Neuere Untersuchungen geben für die relative Häufigkeit $^{14}\text{N} : ^{15}\text{N}$ die Werte:

347:1, H. C. Urey u. G. M. Murphy, Phys. Rev. **38**, 575, 1931.

320:1, R. T. Birge u. D. H. Menzel, ebenda **37**, 1669, 1931.

265:1, A. L. Vaughan, J. H. Williams u. J. T. Tate, ebenda **46**, 327, 1934.

²⁾ O. Eisenhut u. R. Conrad, ZS. f. Elektrochem. **36**, 654, 1930. —

³⁾ H. G. Grimm u. H. Wolff, Angewandte Chemie **48**, 133, 1935. — ⁴⁾ N. E. Bradbury, Journ. Chem. Phys. **2**, 827, 1934.

Anregung und Ionisierung im aktiven Stickstoff.

Von G. Cario und U. Stille.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1937.)

Das Stickstoffnachleuchten wurde in abgeschmolzenen Entladungsrohren bei langdauerndem Entladungsbetrieb untersucht. Die so photographierten Nachleuchtspektren zeigten nur die für aktiven Stickstoff charakteristischen Stickstoffbanden und enthielten weder die negative Gruppe noch höhere Glieder der ersten positiven Gruppe. Als Deutung dieser von Kaplan im Nachleuchten beobachteten Banden wird die Anregung langlebiger, aus der Entladung stammender Molekülionen vorgeschlagen, worauf eine Reihe experimenteller Tatsachen hinweist. Durch eine Diskussion der möglichen Rekombinationsprozesse und eine Abschätzung der Lebensdauer solcher Molekülionen werden Bedingungen angegeben, unter denen in der Entladung gebildete Molekülionen so langlebig sind, daß sie nach Anregung im aktiven Stickstoff die negativen Banden im Nachleuchten liefern. Das Auftreten dieser Banden im Stickstoffnachleuchten ist also nicht die Folge eines neu einzuführenden, für aktiven Stickstoff charakteristischen Anregungsprozesses, sondern eine Frage der jeweiligen Gasentladungsbedingungen.

In ihrer letzten Veröffentlichung¹⁾ über das Stickstoffnachleuchten haben die Verfasser eine Reihe von Experimenten beschrieben und diese im Zusammenhang mit ihrer Auffassung vom Anregungsmechanismus des nachleuchtenden aktiven Stickstoffs diskutiert. Unter anderem wurde der experimentelle Befund, daß es den Verfassern nicht gelungen ist, Kaplans²⁾ Beobachtung von Banden der ersten negativen Gruppe und höherer Glieder der ersten positiven-Gruppe im Nachleuchten des aktiven Stickstoffs zu bestätigen, eingehend behandelt.

1. *Anregungsprozesse im aktiven Stickstoff.* Nach der Cario-Kaplan-schen Theorie³⁾, die unter Einbeziehung des starken Wandinflusses alle experimentellen Tatsachen über Nachleuchterscheinungen im aktiven Stickstoff widerspruchsfrei zu erklären vermag, erfolgt die Anregung des Stickstoffnachleuchtens über die Rekombination der in der Entladung gebildeten Atome im Dreierstoß mit Molekülen und über metastabile Atom- und Molekülzustände im Stoß zweiter Art. Es stehen also an Energie im aktiven Stickstoff zur Verfügung: primär die Dissoziationsarbeit des Stickstoffmoleküls von 7,34 Volt⁴⁾ und sekundär die Anregungsenergien der

¹⁾ G. Cario u. U. Stille, ZS. f. Phys. **102**, 317, 1936. — ²⁾ J. Kaplan, Phys. Rev. **42**, 807, 1932; Nature **132**, 1002, 1933; Phys. Rev. **45**, 671, 1934; **48**, 800, 1935 — ³⁾ G. Cario u. J. Kaplan, ZS. f. Phys. **58**, 769, 1929; G. Cario, ebenda **89**, 523, 1934; G. Cario u. U. Stille, l. c. — ⁴⁾ G. Herzberg u. H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 1, 1934.

metastabilen Moleküle im $A^3\Sigma_u^+$ -Zustand von 6,14 Volt bzw. der Atome in den metastabilen Zuständen 2D und 2P von 2,37 und 3,56 Volt¹⁾.

Es kann daher also im Stoß zweiter Art zwischen metastabilen Stickstoffmolekülen im $A^3\Sigma_u^+$ -Niveau mit metastabilen 2P -Atomen höchstens das 12. (9,61 Volt) [eventuell mit zusätzlicher Temperaturbewegung das 13. (9,77 Volt)] Schwingungsniveau des $B^3\Pi_g$ -Zustandes im Stickstoffmolekül angeregt werden. Der $B^3\Pi_g$ -Term ist das Ausgangsniveau für die erste positive Gruppe. Man sollte also keine Banden dieses Systems erwarten, die höheren Schwingungszuständen ($B_{14} - B_{20}$) des $B^3\Pi_g$ -Terms entspringen. Kaplan²⁾ berichtet verschiedentlich, daß er solche Banden gemeinsam mit negativen Banden im Nachleuchten gefunden hat.

Die negative Gruppe entspricht Übergängen $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ des Stickstoffmolekülions. Die Ionisierungsarbeit des neutralen Stickstoffmoleküls beträgt 15,65 Volt³⁾, und der Ausgangsterm $B^2\Sigma_u^+$ der negativen Banden liegt 3,15 Volt über dem Grundzustand $X^2\Sigma_g^+$ des Stickstoffmolekülions. Es sind also mindestens 18,8 Volt zur Anregung dieses Bandensystems erforderlich. Nun ist das Molekülion oberhalb des metastabilen Terms $A^3\Sigma_u^+$ (6,14 Volt) der nächst langlebige bekannte Zustand im Term-schema des Stickstoffmoleküls. Es müßte also die zur Anregung der negativen Banden notwendige Energie vermittels der im aktiven Stickstoff vorhandenen Partner — unangeregter und metastabil angeregter Stickstoffatome und -moleküle — in einem Stoß akkumuliert und auf einen der Stoßpartner übertragen werden. Die mehrfache Addition von Energie ist zwar bekannt; jedoch sind Vielfachstöße mit Übertragung der Gesamtenergie auf ein stoßendes Teilchen bei den gegebenen Gasdrucken von einigen mm Quecksilbersäule und weniger sehr unwahrscheinlich. Andererseits erfordert das intensive Auftreten negativer Banden, wie es Kaplan⁴⁾ im Taschenspektroskop beobachten konnte, einen Vorgang hoher Wahrscheinlichkeit⁵⁾. Es müßte also zur Deutung dieser Experimente ein neuer, bisher noch unbekannter Anregungsprozeß im aktiven Stickstoff angenommen werden.

¹⁾ K. T. Compton u. J. C. Boyce, Phys. Rev. **33**, 145, 1929. —

²⁾ J. Kaplan, z. B. ebenda **44**, 783, 1933; Nature **132**, 1002, 1933; Phys. Rev. **45**, 671, 1934; **48**, 800, 1935. — ³⁾ J. T. Tate, P. T. Smith u. A. L. Vaughan, Phys. Rev. **43**, 1054, 1933. — ⁴⁾ J. Kaplan, z. B. Nature **132**, 1002, 1933. — ⁵⁾ Anmerkung bei der Korrektur: In einer neuen Notiz (Phys. Rev. **52**, 257, 1937) schlägt Kaplan mehrfache Addition der Energie metastabiler Moleküle unter Zwischenschaltung des „Goldstein-Kaplan-Niveaus“ vor. Es erscheint uns fraglich, ob dieser Vorgang die erforderliche hohe Wahrscheinlichkeit besitzt.

Da es sich hier um eine grundsätzliche Frage für den Mechanismus des Stickstoffnachleuchtens handelt, hatten die Verfasser¹⁾ eingehende experimentelle Untersuchungen über dieses Problem angestellt. Trotz aller Variationen der Versuchsbedingungen zeigte sich auf den Nachleuchtspektren keine Spur der negativen Gruppe oder höherer Glieder der ersten positiven Gruppe.

2. *Ergänzung zu früheren Untersuchungen.* Inzwischen ist von Kaplan²⁾ in einer kurzen Notiz ausgeschlossen worden, daß bei seinen Experimenten irgendwelche Nebenerscheinungen, wie z. B. ein Nachzünden der Entladung mitgespielt hatten. Damit blieb also die Diskrepanz der Versuchsergebnisse bestehen. Kaplan glaubt die Lösung für das Nichtauftreten der negativen Gruppe bei unseren Untersuchungen in einem nicht genügenden Reinheitsgrad des Stickstoffs sehen zu müssen. Kaplan gibt an, daß er im Nachleuchten die negativen Banden erst dann erhält, wenn die Entladungsrohre so weit von Fremdgasen gereinigt seien, daß seine Spektren nur noch Stickstoffbanden enthalten. Da auf unseren Aufnahmen²⁾ noch Cyan- und Stickoxydbanden erscheinen, seien wir noch nicht zu dem für die Anregung der negativen Banden im Stickstoffnachleuchten notwendigen Reinheitsgrad vorgedrungen.

Dazu muß bemerkt werden, daß die Nachleuchtaufnahme Spektrum I, Fig. 2³⁾ — wie in unserer Arbeit auch erwähnt — lediglich als Beispiel dafür reproduziert wurde, daß man auch in aus reinem Natriumacid entwickelten Stickstoff leicht sehr intensiv die Cyanbanden im Nachleuchten erhält. Die Spektren der Fig. 3³⁾, auf denen teilweise Stickoxydbanden vorhanden sind, gehören zu einem anderen Teil unserer damaligen Untersuchungen, der sich allgemein mit dem Anregungsmechanismus des Stickstoffnachleuchtens und dem einschneidenden Einfluß, den die Wand und der Druck auf den Ablauf der einzelnen Prozesse nehmen können, beschäftigte. Selbstverständlich gründeten sich die bezüglich der negativen Banden und höherer Glieder der ersten positiven Gruppe mitgeteilten Ergebnisse auf Nachleuchtaufnahmen, die in reinem Stickstoff gewonnen wurden und lediglich Stickstoffbanden enthielten. Da nur die üblichen Nachleuchtspektren auftraten, wurden sie aus Raumersparnis nicht reproduziert. Dieses

¹⁾ G. Cario u. U. Stille, l. c. Diese Arbeit soll weiterhin mit I bezeichnet werden. In ihr ist noch ein Druckfehler zu korrigieren; auf S. 321 sind leider versehentlich die Beschriftungen der Fig. 2 in verkehrter Reihenfolge abgedruckt worden. Die rechts neben den Spektren aufgeschriebenen Nummern II und III müssen vertauscht werden. — ²⁾ J. Kaplan, Nature **139**, 115, 1937. — ³⁾ Siehe I, l. c.

soll zunächst nachgeholt werden. In Fig. 1 sind einige Nachleuchtaufnahmen¹⁾ wiedergegeben, die im Laufe unserer früheren Untersuchungen gewonnen wurden. Es sind auf ihnen lediglich Banden der ersten bzw.

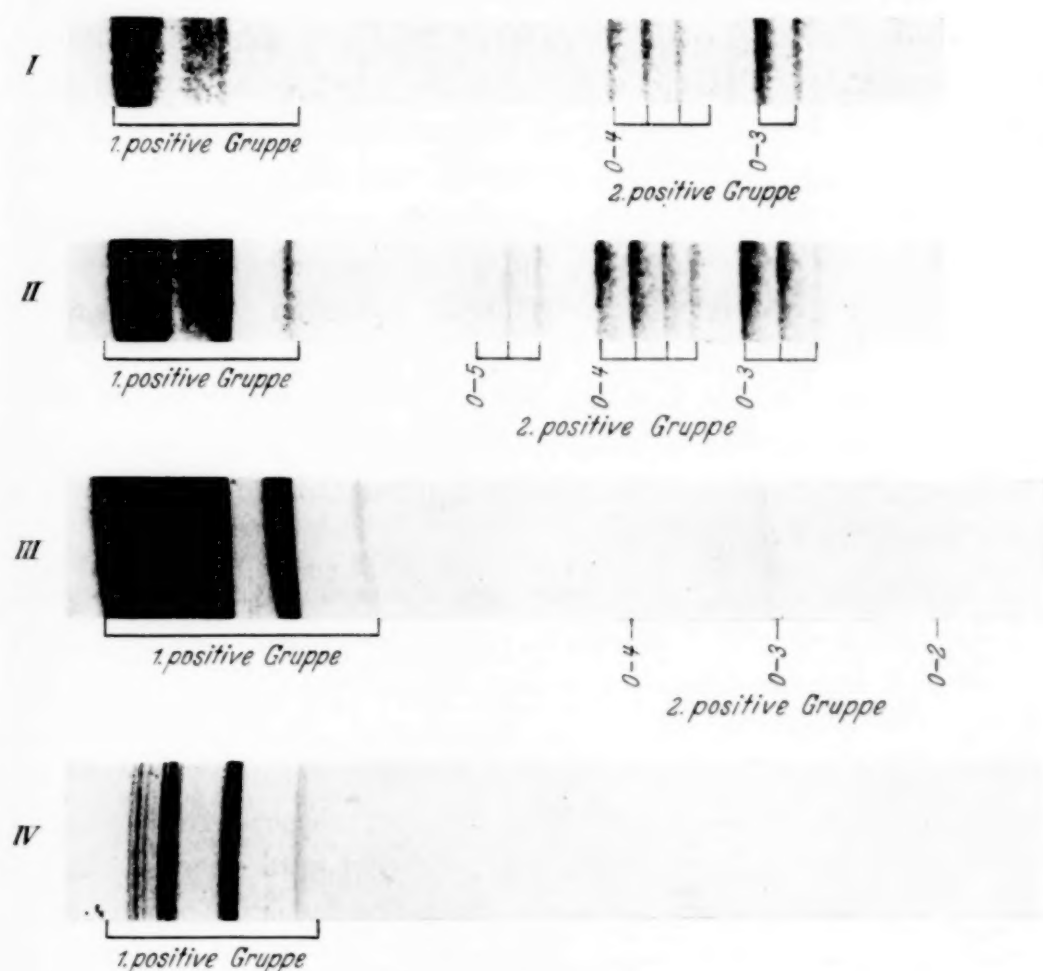


Fig. 1.

- Spektrum I. Nachleuchten bei 12 mm Druck und nichtkondensierter Entladung.
 Spektrum II. Nachleuchten bei 6 mm Druck und nichtkondensierter Entladung.
 Spektrum III. Nachleuchten bei 1 mm Druck und nichtkondensierter Entladung.
 Spektrum IV. Nachleuchten bei 0,2 mm Druck und kondensierter Entladung.

der zweiten positiven Gruppe des Stickstoffmoleküls, dagegen keine negativen Banden oder höhere Glieder der ersten positiven Gruppe zu sehen. Es ist also keinesfalls verunreinigter Stickstoff für diese Ergebnisse unserer letzten Veröffentlichung verantwortlich zu machen.

¹⁾ Die Spektren I und II sind mit einem 1-Prismen-Glasspektrographen der Lichtstärke 1 : 0,85 und einer Brennweite von 57 mm, die Spektren III und IV mit einem 2-Prismen-Glasspektrographen der Lichtstärke 1 : 2,1 und einer Brennweite von 105 mm photographiert worden. Die Reproduktionen sind 15,6fache (Spektrum I und II) bzw. 5,1fache (Spektrum III und IV) Vergrößerungen der Originalaufnahmen.

3. *Experimentelle Methode.* Inzwischen waren unsere Untersuchungen fortgesetzt worden. Die in der letzten Arbeit veröffentlichten Ergebnisse hatten wir in Entladungsrohren erhalten, die an die Vakuumapparatur angeschmolzen waren und jeweils zu Nachleuchtuntersuchungen gefüllt und behandelt wurden. Es erschien nicht ausgeschlossen, daß durch irgendwelche Ursachen, z. B. Hähne oder Gasfallen, die Zusammensetzung des Füllgases oder die Beschaffenheit der Wand trotz aller Vorsichtsmaßnahmen in irgendeiner ungünstigen Weise beeinflußt wurden. Infolgedessen wären vielleicht die negativen Banden bei unseren Experimenten nicht angeregt worden. Aus diesem Grunde haben wir mit abgeschmolzenen Entladungsrohren unsere Untersuchungen fortgeführt. Weiterhin war es denkbar, daß durch langlaufende Entladung infolge cleaning up Gas und Wand in einen besonderen Zustand kommen — das Entladungsrohr sozusagen in einer bestimmten Richtung formiert wird. In diesem Zustand könnte dann vielleicht irgendein noch unbekannter Prozeß zur Anregung der negativen Gruppe möglich werden.

Es wurde also eine neue Serie von Entladungsrohren hergestellt. Die Rohre hatten dieselbe Form wie in unseren früheren Untersuchungen¹⁾. Der Kolben *D* war aus Jenaer Geräteglas, alle anderen Teile aus Duranglas geblasen. Das Kugelvolumen betrug jetzt immer 750 cm³. Da für diese Untersuchungen kein Quarzfenster benötigt wurde, war der Rohrstutzen *C* entbehrlich. Ebenso wurde die Zuleitung für das Füllgas am Ansatzstück *A* überflüssig, da nicht mit strömendem Gas gearbeitet werden sollte. An den Kolben *D* war lediglich ein Rohr mit einer Abschmelzstelle angeblasen, das zum Evakuieren und Füllen diente. Vor der Füllung wurden die neuen Rohre jeweils einem sorgfältigen Reinigungsprozeß unterzogen. Die Elektroden und das Glas wurden im Hochvakuum ausgeheizt. Nach gründlichem Auspumpen wurde dann reiner Stickstoff mit Zusatz von reinem Sauerstoff, der eine für das Nachleuchten günstige Wandbeschaffenheit herstellt, eingelassen und das Rohr abgeschmolzen. Die Entladung wurde mit einem 3,5 kW 380/15000 Volt-Transformator von Siemens und Schuckert betrieben, der primärseitig mit einer großen Drossel geregelt werden konnte. Das Nachleuchten wurde wieder nach der Methode der unterbrochenen nichtkondensierten Entladung mit rotierendem Sektor photographiert¹⁾. Hierzu wurde der 2-Prismen-Glasspektrograph der Lichtstärke 1:2,1 mit einer Brennweite von 105 mm benutzt. Der Druck in den verschiedenen Entladungsrohren lag jeweils zwischen 1,7 und 5,8 mm Quecksilbersäule

¹⁾ Siehe I, l. c., Fig. 1.

beim Abschmelzen mit 2 bis 30% Sauerstoffgehalt. Durch den anschließenden langlaufenden Entladungsbetrieb verringerte sich der Druck durch cleaning up; bei einigen Rohren ging er so weit herunter, daß nach zwei Wochen mit nichtkondensierter Entladung kein Nachleuchten mehr beobachtet werden konnte. Nach dem Abschmelzen wurde durch die Rohre eine Dauerentladung von etwa 300 mA primär und 5 bis 7 mA sekundär geschickt. Zwischendurch haben wir dann mit unterbrochener Entladung von 4 bis 6 A primär und 30 bis 45 mA sekundär gearbeitet und jeweils Entladung und Nachleuchten photographiert.

4. *Experimentelle Ergebnisse.* Die so erhaltenen Nachleuchtspektren, von denen eine typische Serie in Fig. 2¹⁾ reproduziert ist, hatten alle den gleichen Charakter. Zunächst zeigte sich nach dem Abschmelzen im Nachleuchten das rasch abklingende Sauerstoffkontinuum (Spektrum I), das je nach dem Zusatzgehalt an Sauerstoff mehr oder minder schnell wieder verschwand. Dann traten Banden der ersten positiven Gruppe des Stickstoffmoleküls mit der für das Stickstoffnachleuchten charakteristischen Intensitätsverteilung auf, z. T. noch schwach überlagert vom Kontinuum. Gleichzeitig erschienen die β -Banden des Stickoxydmoleküls (Spektrum II). Weiterhin reinigte sich durch fortlaufende Entladung wieder das Füllgas. Der Sauerstoff verschwand durch cleaning up an die Wand, ebenso das Stickoxyd, bzw. reichte die Sauerstoffkonzentration im Gasvolumen nicht mehr aus, um Stickoxyd in der Entladung zu bilden. Auf den Nachleuchtspektren blieben lediglich die Stickstoffbanden der ersten positiven Gruppe übrig (Spektrum III). Bei zwei Rohren traten später noch Cyanbanden auf. Offensichtlich müssen durch die langlaufende Entladung allmählich im Entladungsrohr irgendwelche Kohlenstoffbestandteile frei gemacht worden sein, da nach dem Abschmelzen zunächst keine Cyanbanden beobachtet wurden. Nach weiterem Entladungsbetrieb verschwanden diese Cyanbanden wieder, wohl infolge fortschreitenden cleaning up. Wahrscheinlich werden die Aluminiumelektroden von der Herstellung oder Bearbeitung her irgendwelche Kohlenstoffverunreinigungen enthalten haben. Daher wurden später die Elektroden vor dem Einschmelzen in die Entladungsrohre elektrolytisch gereinigt. Weiterhin änderten sich dann die Nachleuchtspektren nicht mehr. Auch nach wochenlangem Entladungsbetrieb erhielten wir nicht eine Spur der negativen Gruppe oder höherer Glieder der ersten positiven Gruppe. In Spektrum IV ist eine Aufnahme der unterbrochenen Entladung

¹⁾ Die reproduzierten Spektren sind vierfache Vergrößerungen der Originalaufnahmen.

reproduziert. Das Entladungsspektrum setzt sich zusammen aus der ersten und zweiten positiven und der ersten negativen Gruppe und ist den in der Veröffentlichung I, Fig. 2 reproduzierten sehr ähnlich.

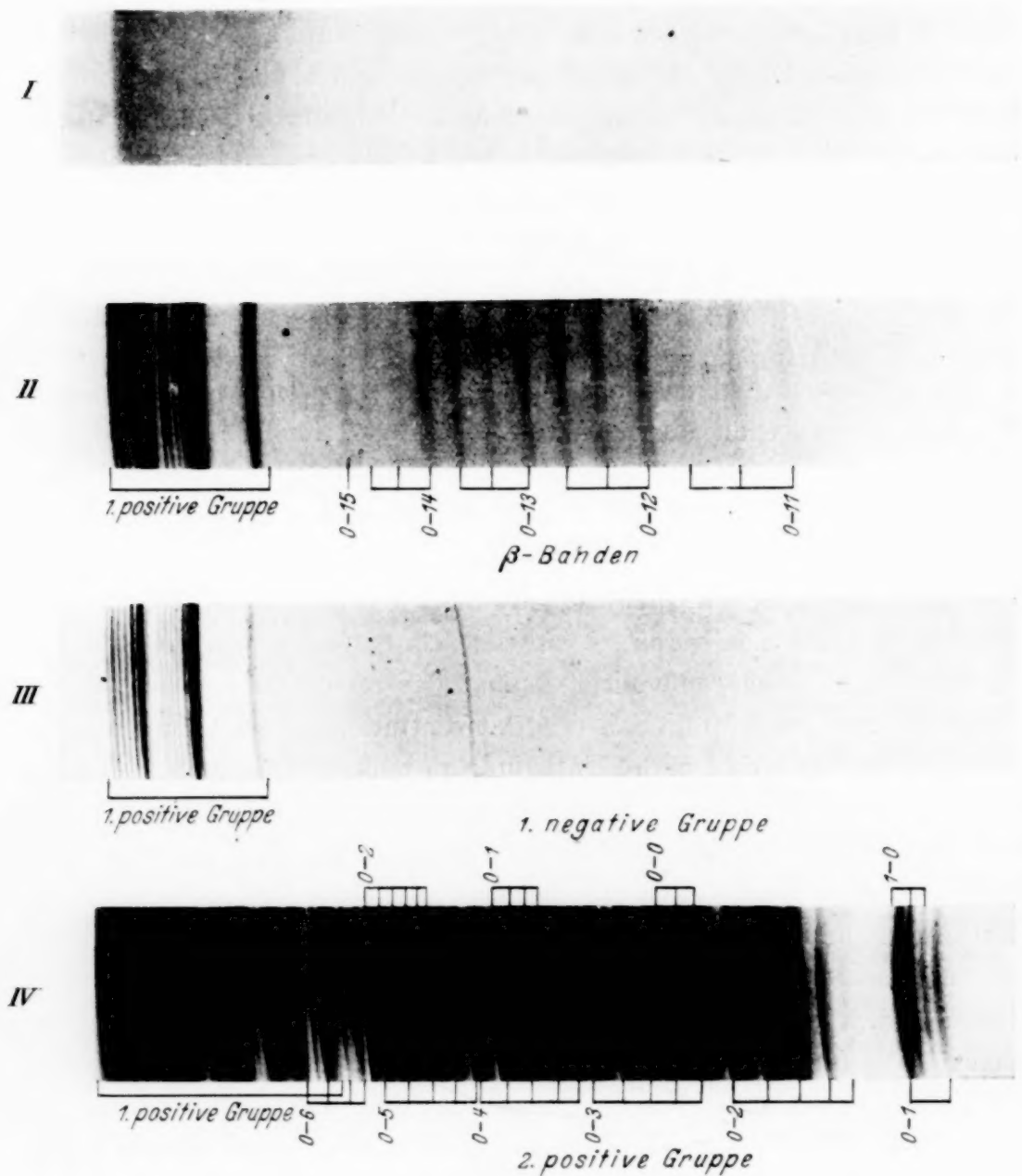


Fig. 2.

Spektrum I. Nachleuchten bei nichtkondensierter Entladung.
 Spektrum II. Nachleuchten bei nichtkondensierter Entladung.
 Spektrum III. Nachleuchten bei nichtkondensierter Entladung.
 Spektrum IV. Unterbrochene nichtkondensierte Entladung.

5. Deutung für ein Auftreten der negativen Gruppe im Nachleuchten.
 Da es uns nicht gelungen ist, selbst unter den sehr sauberen Bedingungen abgeschmolzener Entladungsrohre und anschließender cleaning up-Reinigung

durch langlaufende Entladung die negative Gruppe im Nachleuchten zu photographieren, sind wir zu dem Schluß gekommen, daß es sich beim Auftreten negativer Banden im Nachleuchten, wie es Kaplan beobachtete, nicht um einen neuen, für aktiven Stickstoff charakteristischen Prozeß handelt. Vielmehr erscheinen uns aus der Entladung stammende, langlebige Molekülionen und deren Anregung die einzig denkbare Deutung¹⁾. Oder mit anderen Worten: Molekülionen von langer Lebensdauer sind von der Entladung her übriggeblieben und werden dann im aktiven Stickstoff wie irgendein anderes Fremdgas angeregt. Da das Ausgangsniveau für die negativen Banden nur 3,15 Volt über dem Grundzustand des Molekülions liegt, sollte dieser Anregungsprozeß der negativen Gruppe im aktiven Stickstoff große Wahrscheinlichkeit besitzen²⁾.

Für das Auftreten dieses Vorganges sprechen auch verschiedene experimentelle Tatsachen. Einmal z. B. schon ältere Experimente von Kneser³⁾. Kneser betrieb in strömendem Stickstoff eine Entladung und beobachtete hinter der Abpumpstelle ein bläuliches Leuchten. Dieses rührte von negativen Banden her und zeigte also, daß auch außerhalb der Entladung — entweder infolge langer Lebensdauer abgepumpter Molekülionen oder durch mitabgesaugte Elektronen hinreichender Energie — eine Anregung der negativen Gruppe erfolgen kann. Auch Kaplans Beobachtungen sprechen für die Deutung der negativen Banden im Nachleuchten als Anregung vorhandener Ionen. Kaplan⁴⁾ versucht, die Anregung dieser Banden in Zusammenhang zu bringen mit den metastabilen Molekülen des aktiven Stickstoffs. Als notwendige Bedingung für das Auftreten dieser Banden in der Entladung stellt er⁵⁾ ihre Anregung im ersten Teil der Entladung auf. Metastabile Stickstoffmoleküle sollen in der Entladung durch Elektronenstoß angeregt werden. Über den Anregungsprozeß der negativen

¹⁾ Man könnte noch eine andere Möglichkeit ins Auge fassen. Betreibt man eine Gasentladung bei hohem Druck mit sehr großer Stromdichte, so wird die Elektronentemperatur nach Abschalten der Entladung noch sehr hoch sein. Dann können die Elektronen genug Energie besitzen, um Gasmoleküle zu ionisieren und anzuregen, besonders, wenn durch hohen Druck dafür gesorgt ist, daß die Elektronen kurze freie Weglängen haben und nur langsam aus ihrer bisherigen Strombahn zur Wand abdiffundieren. Diese extremen Verhältnisse sind aber wohl weder bei den Kaplanschen noch bei unseren Experimenten realisiert, so daß diese Möglichkeit bei unseren Betrachtungen von vornherein ausgeschaltet werden kann. — ²⁾ Es wäre auch möglich, daß die Molekülionen noch vor ihrer Rekombination zum Teil durch Elektronen angeregt werden, die ja in gleicher Anzahl nach Abschalten der Entladung vorhanden sein müssen, um nach außen die elektrische Neutralität des Entladungsrohres zu gewährleisten. — ³⁾ H. O. Kneser, *Ann. d. Phys.* (4) **79**, 585, 1926. — ⁴⁾ J. Kaplan, *Phys. Rev.* **42**, 807, 1932; **45**, 671, 1934. — ⁵⁾ J. Kaplan, ebenda, **42**, 807, 1932.

Banden im Nachleuchten haben wir in Kaplans Veröffentlichungen weiter keine näheren Angaben gefunden. Kaplan¹⁾ beschreibt nur das von ihm gefundene Nachleuchten der „green stage“-Entladung, in dem die negativen Banden intensiv auftreten, so, daß es mit einem „flash glow“ einsetzt und dann in das normale Nachleuchten übergeht. Er findet²⁾, daß dieses „flash glow“ dasselbe Aussehen wie die Entladung hat, demnach also das Nachleuchten schon in der Entladung beginnen soll. Ferner macht er folgende Beobachtung³⁾: Wenn man durch dieses „auroral afterglow“ eine schwache Entladung schickt, so erscheint ein sehr heller, gelblicher „flash“, dessen Spektrum die negativen Banden und höhere Glieder der ersten positiven Gruppe enthält. Er bemerkt⁴⁾ bei Sauerstoffzusatz, daß das Nachleuchten in zwei Teile zerfällt. Einen blaugrünen Untergrund mit Bandenstruktur, der das ganze Rohr erfüllt und in etwa 10 Minuten abklingt, und ein orangefarbenes „flash glow“ kurzer Dauer in der Mitte des Entladungsrohres, in dessen Spektrum sich die negativen Banden und höhere Glieder der ersten positiven Gruppe finden. Einige Zeit früher⁵⁾ beschreibt Kaplan, wie bei Verminderung des Entladungsstromes und sehr plötzlicher Unterbrechung der Entladung im Nachleuchten diese Banden nicht mehr auftreten.

Diese Tatsachen weisen auf das Vorhandensein aus der Entladung stammender Stickstoffmolekülonen im aktiven Stickstoff hin. Der kurzdauernde „flash“ in der Mitte des Rohres ist die Folge der Anregung der noch in der Entladungsbahn vorhandenen Ionen und enthält also die negative Gruppe im Gegensatz zu dem normalen, langsam abklingenden Nachleuchten im ganzen Kugelvolumen. Bei Verminderung des Entladungsstromes sinkt mit der Stromdichte die Ladungsträgerkonzentration. Es sind dann nach Abschalten der Entladung nicht mehr genügend Ionen vorhanden, um im Nachleuchten nach Anregung negative Banden mit einer zum Photographieren ausreichenden Intensität zu liefern. Auch das gleichzeitige Auftreten höherer Glieder der ersten positiven Gruppe könnte dann gedeutet werden als Anregung von Stickstoffmolekülen vermittelt der bei der Rekombination der Molekülonen frei werdenden Ionisierungsarbeit.

6. *Abschätzung der Lebensdauer von Molekülonen.* Es erhob sich nun weiter die Frage, ob man die Lebensdauer der Molekülonen bestimmen könnte. Leider sind die hierzu notwendigen Größen — Rekombinationskoeffizienten, Anlagerungswahrscheinlichkeit, Wandabsorption usw. —

¹⁾ J. Kaplan, Phys. Rev. **42**, 807, 1932. — ²⁾ J. Kaplan, Trans. Amer. Geophys. Union 15. Ann. Meet. 1934. — ³⁾ J. Kaplan, Phys. Rev. **50**, 390, 1936. — ⁴⁾ J. Kaplan, Nature **138**, 35, 1936. — ⁵⁾ J. Kaplan, Phys. Rev. **48**, 801, 1935; Nature **135**, 229, 1034, 1935.

experimentell nicht so genau bekannt, daß man zahlenmäßig exakte Angaben über die Dauer der Rekombinationsprozesse machen kann. Man muß sich also mit einer Abschätzung der auftretenden Größenordnungen begnügen, die aber durchaus das vorliegende Problem verstehen und Aussagen machen läßt, unter welchen Bedingungen man eine kürzere oder längere Lebensdauer der Molekulationen zu erwarten hat.

Nach Abschalten der Entladung befinden sich im Entladungsrohr außer neutralen Gasmolekülen und -atomen positive Ionen und Elektronen in etwa gleicher Konzentration. Dann sind eine Reihe von Prozessen möglich, die zur Vernichtung der positiven Ionen führen. Einmal können diese Elektronen direkt mit den positiven Ionen im Gasvolumen rekombinieren. Ferner können sich die Elektronen an neutrale Gasmoleküle anlagern, und die so gebildeten negativen Ionen durch Rekombination mit den vorhandenen positiven Ionen verschwinden. Weiterhin können beide Prozesse durch Abdiffundieren der Partner aus dem Gasvolumen auf den Wänden eintreten. In Wirklichkeit werden alle diese Vorgänge sich gleichzeitig abspielen und überlagern, falls nicht unter verschiedenen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Prozesse starke Unterschiede zeigen.

Es soll daher zunächst einmal die Dauer der verschiedenen Prozesse für sich abgeschätzt werden, unter der Annahme, der jeweilig betrachtete Vorgang träte allein auf.

Entsprechend den normalen Versuchsbedingungen bei Nachleuchtuntersuchungen im aktiven Stickstoff nach nichtkondensierter Entladung legen wir der Überschlagsrechnung einen Druck von etwa 2 mm Quecksilbersäule und eine mittlere Ladungsträgerkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{10}$ pro cm^3 zugrunde. Dann ergibt sich folgendes:

1. Zunächst wollen wir den Fall der Rekombination von positiven und negativen Ionen betrachten. Für diesen Prozeß ist der Rekombinationskoeffizient¹⁾ und seine Druckabhängigkeit²⁾ mehrfach gemessen worden. Danach ist bei dem gegebenen Druck ein Ionenrekombinationskoeffizient von $4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{sec}$ einzusetzen. Man erhält also beim Beginn dieser Wiedervereinigung etwa 10^{13} Rekombinationsprozesse pro sec und cm^3 . D. h., falls nur positive und negative Ionen vorhanden wären, würde dieser Rekombinationsprozeß im Gasvolumen die positiven Ionen mit einer Halbwertszeit von größenordnungsmäßig einigen 10^{-3} sec vernichten. Es handelt sich hier also um einen schnellverlaufenden Vorgang.

¹⁾ Z. B. K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. Mod. Phys. **2**, 194, 1930.

— ²⁾ E. Lenz, ZS. f. Phys. **76**, 660, 1932.

2. Bei Abschalten der Entladung hat man aber nicht positive und negative Ionen, sondern im wesentlichen positive Ionen und Elektronen. Wir müssen also jetzt die Wiedervereinigung von Elektronen und positiven Ionen im Gasvolumen betrachten. Der Rekombinationsprozeß zwischen Elektronen und positiven Ionen¹⁾ ist aber um mindestens vier Größenordnungen seltener als die Wiedervereinigung von negativen und positiven Ionen bei Atmosphärendruck. Daraus ergibt sich für das Verschwinden der positiven Ionen durch Rekombination mit den vorhandenen Elektronen eine Halbwertszeit von $1/10$ bis 1 sec. Die Wiedervereinigung von Elektronen und positiven Ionen verläuft also um Größenordnungen langsamer als die Rekombination von positiven und negativen Ionen.

Bisher war angenommen worden, daß beide Prozesse nur im Gasvolumen ohne Einflußnahme der Wände stattfinden. In Wirklichkeit wird man aber bei den vorhandenen kleinen Drucken mit Abdiffusion zur Wand und anschließender Adsorption und Rekombination an den Wänden zu rechnen haben. Hierdurch werden beide bisher behandelten Prozesse beschleunigt. Zahlenmäßig kann ohne weiteres keine Aussage über die Verkürzung der Rekombinationszeit gemacht werden, da die jeweilige Wandbeschaffenheit ausschlaggebend dafür ist, um wieviel häufiger die Wiedervereinigung an der Wand als im Gasvolumen eintritt.

3. Weiterhin gibt es noch einen Prozeß, der die Vernichtung der positiven Ionen von dem langsam verlaufenden 2. Vorgang in den schnell verlaufenden 1. überführen kann, nämlich die Bildung negativer Ionen durch Anlagerung der Elektronen an neutrale Gasmoleküle. Eine Durchrechnung der Energieverluste der Elektronen bei elastischen Zusammenstößen mit neutralen Stickstoffmolekülen ergibt, daß ein Elektron nach etwa 10^5 Stößen thermische Geschwindigkeit erreicht hat. Bei dem gegebenen Druck beträgt die Anzahl der Zusammenstöße eines Elektrons pro sec im Mittel etwa 10^9 , so daß man praktisch immer mit Elektronen thermischer Geschwindigkeit rechnen kann. Wir haben dann also bei Abschalten der Entladung in der Volumen- und Zeiteinheit mit etwa $4 \cdot 10^{19}$ Zusammenstößen von Elektronen mit neutralen Gasmolekülen zu rechnen. Die Anlagerungswahrscheinlichkeit von Elektronen an Stickstoffmoleküle²⁾ ist in äußerst reinem Stickstoff ohne Wandeinfluß zu $< 10^{-9}$ bestimmt worden. Damit ergibt sich für die Anlagerung der Elektronen, falls im Gasvolumen nur dieser Prozeß aufträte, eine Mindesthalbwertszeit von etwa $7/10$ sec. Nun

¹⁾ Z. B. K. T. Compton u. I. Langmuir, l. c. S. 197; v. Engel-Steenbeck, Elektrische Gasentladungen I, S. 223. Julius Springer, Berlin 1932.
— ²⁾ v. Engel-Steenbeck, l. c. S. 143.

ist aber diese Anlagerungswahrscheinlichkeit außerordentlich empfindlich¹⁾ gegen geringste Spuren elektronegativer Gase, wie z. B. auch Sauerstoff; dabei sind solche Verunreinigungen um ein Vielfaches stärker wirksam, als es ihrer jeweiligen Konzentration bei linearer Mittelung der entsprechenden Anlagerungswahrscheinlichkeiten entspricht. Ebenso wirkt die Wand stark auf die Elektronenanlagerung ein, da sie durch Adsorption die Lebensdauer der Elektronen verkürzt. Unter solchen Einflüssen erfolgt die Bildung negativer Ionen in um mehrere Größenordnungen kleineren Zeiten.

Diese Abschätzungen ergeben für das vorliegende Problem folgendes. Die direkte Rekombination der vorhandenen Elektronen und positiven Ionen vollzieht sich langsam, während die Wiedervereinigung von negativen und positiven Ionen schnell vonstatten gehen würde. Die Bildung von negativen Ionen durch Anlagerung der Elektronen an neutrale Gasmoleküle spielt also eine entscheidende Rolle. Je nachdem diese Elektronenanlagerung von gleicher oder kleinerer Dauer als die Rekombination von positiven und negativen Ionen oder von gleicher oder größerer Dauer als die Wiedervereinigung von Elektronen und positiven Ionen ist, wird bei der Rekombination der positiven Ionen nach Abschalten der Entladung die schnellverlaufende Wiedervereinigung dieser positiven Ionen mit den durch Elektronenanlagerung gebildeten negativen Ionen zur Wirksamkeit kommen oder nicht. Bei Abwesenheit elektronegativer Fremdgase und geringem Wandeinfluß in dem oben angegebenen Sinne werden also die positiven Ionen direkt mit den Elektronen rekombinieren; dann wird auf den Nachleuchtspektren einige Hundertstel sec nach Abschalten der Entladung die negative Gruppe auftreten. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so werden durch Elektronenanlagerung negative Ionen so schnell gebildet, daß die positiven Ionen durch Rekombination mit den gebildeten negativen Ionen verschwinden. Dann wird einige Hundertstel sec nach Abschalten der Entladung keine ausreichende Konzentration von positiven Ionen mehr vorhanden sein, um negative Banden im Nachleuchten erscheinen zu lassen.

Eine genaue Vorhersage, welcher dieser beiden Fälle im einzelnen in einem Entladungsrohr auftreten wird, kann natürlich nicht gemacht werden. Denn der komplizierte Mechanismus der katalytischen Wirkungen an der Wand ist noch viel zu wenig geklärt. Es ist durchaus zu erwarten, daß außer der Gasbeladung der Wände schon die verwandte Glassorte eine wesentliche Rolle spielt. In ganz reinem Stickstoff läßt sich kein Nachleuchten nachweisen. Man setzt daher dem Stickstoff immer etwas

¹⁾ Z. B. v. Engel-Steenbeck, l. c.; K. T. Compton u. I. Langmuir, l. c. S. 192.

Sauerstoff zu. Der Sauerstoff geht in der Entladung an die Wand und stellt eine für den Ablauf des Anregungsmechanismus des Stickstoffnachleuchtens günstige Wandbeschaffenheit her. Je nach der Konzentration des Sauerstoffs im Gasvolumen und an der Wand kann also die Lebensdauer der positiven Stickstoffionen größer oder kleiner sein und im Nachleuchten die negativen Banden erscheinen lassen oder nicht. Kaplan ist es anscheinend gelungen, eine Stickstoffentladung zu züchten, welche den oben angegebenen, experimentell aber nicht sicher zu bestimmenden Bedingungen genügt, unter denen man im Nachleuchten die negative Gruppe erwarten kann.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das Stickstoffnachleuchten mit abgeschmolzenen Entladungsrohren bei langdauerndem Entladungsbetrieb untersucht. Negative Banden und höhere Glieder der ersten positiven Gruppe konnten im Nachleuchten nicht photographiert werden.

2. Als Deutung für das von Kaplan beobachtete Auftreten dieser Banden im Nachleuchten werden langlebige, aus der Entladung stammende Molekülionen und deren Anregung im aktiven Stickstoff vorgeschlagen.

3. Die Lebensdauer solcher Molekülionen wird abgeschätzt und es werden Bedingungen angegeben, unter denen man das Auftreten dieser Banden im Nachleuchten erwarten kann.

*Braunschweig, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule,
Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität, im Juni 1937.*

Lichtausbeuten im Elektronenstoßleuchten des Thalliumdampfes.

Von Gustav Strohmeier.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1937.)

Von den Linien des Thalliums werden Anregungsfunktionen gemessen. Der Unterschied gegenüber allen früheren ähnlichen Arbeiten besteht darin, daß bei Thallium der Grundterm, von dem die Anregung ausgeht, nicht ein S -, sondern ein P -Term ist.

Einführung. Die bisherigen Messungen von Anregungsfunktionen (A.F.) haben zu folgenden drei wesentlichen Gesetzmäßigkeiten geführt:

1. Linien, die vom gleichen oberen Term ausgehen, haben ähnliche A.F.-Kurven, desgleichen Linien einer Serie, da sie von ähnlichen oberen Termen ausgehen.

2. Das Maximum der A.F. verschiebt sich für Linien einer Serie proportional der Verschiebung der Anregungsspannung (A.Sp.).

3. Für Linien einer Serie werden mit zunehmender Gliednummer die Maxima schärfer.

4. Linien, die von Triplettermen ausgehen, haben steile A.F., Linien, die von Singuletttermen ausgehen, flache Maxima der A.F.

Es handelte sich dabei um Elemente der ersten und zweiten Spalte des periodischen Systems und es lag nahe, die erhaltenen Ergebnisse mit Untersuchungen an einem Dreielektronenspektrum zu vergleichen, das gegenüber den bisher untersuchten Elementen nicht einen S -, sondern einen P -Term als tiefsten aufweist, dem Thalliumspektrum.

Versuchsanordnung. Die höchsten Metaldampftemperaturen, welche bei früheren Versuchen angewandt wurden, lagen nicht über 250°C ¹⁾. Um aber bei Thallium einen Dampfdruck von nur 10^{-3} mm Hg zu erzeugen, war eine Temperatur von 540°C an der kältesten Stelle des Rohres notwendig.

Damit fiel selbst die Verwendung von Hartgläsern aus. So hätte Supremaxglas (Schott & Gen.) wohl die erforderlichen Temperaturen noch vertragen, aber die allein möglichen Molybdäneinschmelzungen waren beim Abkühlvorgang — infolge einer Sprungstelle der Ausdehnungskurve von Mo, die nur beim Abkühlen auftritt — nicht betriebssicher. Deshalb wurde schließlich das Versuchsrohr aus durchsichtigem Quarz gebaut (Fig. 1).

¹⁾ K. Larché, ZS. f. Phys. **67**, 440, 1931.

Am Ende des Rohres waren Quarzkapillaren von 1 mm Innendurchmesser angeblasen. Auf einer Länge von 30 cm verliefen darin 1 mm starke Wolframdrähte, die etwa 10 cm außerhalb des Ofens noch mit Picein gegen die Kapillaren abgedichtet waren. Der Metaldampf konnte aus dem Rohrrinnern nicht mehr als wenige Zentimeter in die Kapillaren hineindiffundieren. Das Versuchsrohr hatte eine lichte Weite von 50 mm. Darin mußte senkrecht zur Rohrachse der Elektronenstoßaufbau untergebracht werden. Ein Gehäuse aus vakuumgeschmolzenem Nickelblech war mit Schellen an einem Quarzstab in der Rohrachse befestigt. Die beiden „Gitter“ in der Form zweier ineinanderpassender Kästchen und der Auffänger waren mit Quarzstäbchen in dem Gehäuse aufgehängt und somit auch fest

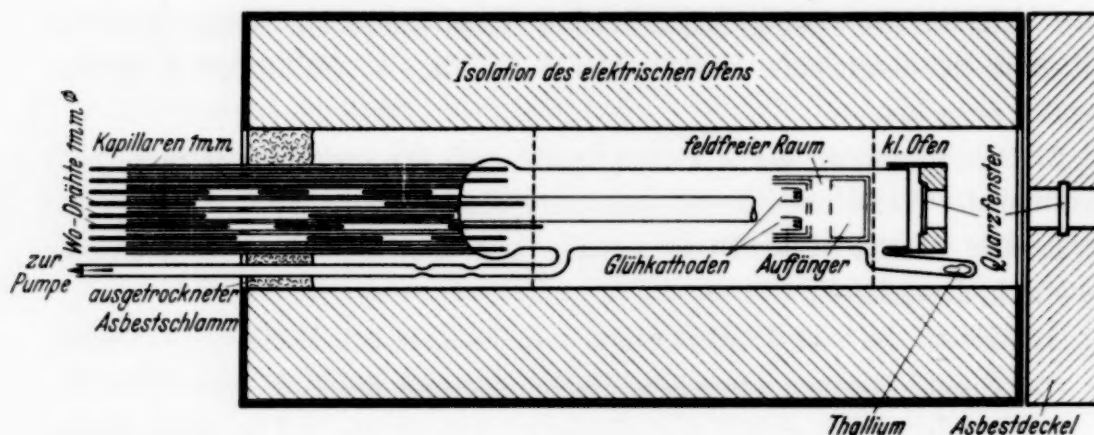


Fig. 1. Aufbau und Anordnung des Elektronenstoßrohres.

gegeneinander justiert. Die „Gitter“ hatten einen Abstand von 3 mm. Die Durchtrittsöffnungen für den Elektronenstrahl betrugen im ersten $1,5 \times 5$ mm, im zweiten $1,0 \times 4,0$ mm, die Länge des Stoßraumes war 8 mm.

An Stelle der bisher verwandten Oxydkathoden mußte als Elektronenquelle ein reines Metall treten. Bei den niedrigen Betriebstemperaturen der Oxydkathoden trat eine Bedeckung dieser durch Thalliumatome ein, welche mit zunehmender Zahl — steigendem Dampfdruck — die Emission kontinuierlich herabsetzten. Daher wurden Glühspiralen aus Wolframlegierungen eingesetzt, und um den Spannungsabfall über ihnen zu eliminieren, wurde die Heizspannung über einen Unterbrecher angelegt. Auf dessen Achse war ein rotierender Sektor so angebracht, daß das Elektronenstoßbleuchten nur im spannungslosen Zustand der Glühspirale auf den Spektrographenspalt abgebildet wurde.

Wie Fig. 1 zeigt, lag das Versuchsrohr horizontal in einem elektrischen Ofen, der infolge sehr dicker Wandisolation nach einer Anheizdauer von nur wenigen Stunden konstante Temperaturen hielt. An der Stelle des planen Beobachtungsfensters am Ende des Rohres befand sich über diesem ein zusätzlicher kleiner elektrischer Ofen, der verhinderte, daß sich durch Thalliumniederschlag das Fenster trüben konnte. An den kritischen Stellen im Ofen wurde die Temperatur mit untereinander verglichenen Thermometern und Thermoelementen gemessen. Der Dampfdruck des Thalliums war durch die kälteste Stelle des Rohres bei dem mit *Th* bezeichneten Ansatz, in welchem sich metallisches Thallium befand, bestimmt. Die entsprechenden Dampfdrucke wurden den Tabellen in Landolt-Börnstein entnommen.*

Die äußere elektrische und optische Anordnung erfuhr gegenüber früheren ähnlichen Arbeiten keine Änderung (s. z. B. K. Larché, l. c.).

Im Verlauf der Messungen traten Schwierigkeiten auf, die ihren Grund in den hohen Temperaturen hatten, welche zur Anregung des Thalliumdampfes durch Elektronenstoß notwendig sind. Es konnte bei weitem nicht die Genauigkeit früherer Elektronenstoßversuche erreicht werden. Der Aufbau war durch das vorbedingte Arbeiten mit teuren Quarzrohren möglichst klein zu bauen, so daß aus räumlichen Gründen eine Einzelbefestigung der „Gitter“ und des Auffängers nicht möglich war. Die Aufhängung dieser Teile an Quarzstäbchen in einem sie umschließenden Gehäuse ist weiter oben schon beschrieben. Die hohe Temperatur der Glühkathode verursachte bei der engen räumlichen Anordnung ein Zerstäuben und Verdampfen vom naheliegenden ersten „Gitter“ und der Kathode selbst, infolge schlechter Wärmeableitung. So bildeten sich dünne Metallniederschläge an den zur Halterung und Isolation dienenden Quarzstäbchen, die ein weiteres Messen vereitelten. Abhilfe konnte nur durch Aufschneiden des Rohres und Säuberung des Aufbaues geschaffen werden.

Wegen der nicht vollkommenen Vakuumdichtigkeit der Stromzuführungen und auch der hohen Versuchstemperaturen mußte das Rohr dauernd an der Pumpe bleiben. Dies und der unvermeidliche Temperaturgradient in dem 30 cm langen Rohr verursachten eine ständige Diffusionsbewegung, wodurch die Dampfdichte im Stoßraum stark verändert werden konnte. Zur Vermeidung von Mehrfachstößen im Stoßraum ist ein geringer Dampfdruck einzustellen. Den damit erforderlichen langen Belichtungszeiten — etwa 20 Stunden für eine Platte — stand entgegen, daß durch die erwähnten Schwierigkeiten höchstens während 2 bis 4 Stunden einwandfreie Versuchsbedingungen herrschten. Ein Ausmessen von schwächeren Linien höherer Serienglieder war damit von vornherein unmöglich gemacht.

Ergebnisse. Entsprechend dem Vorhergesagten sind die folgenden Ergebnisse zu werten. Als Meßpunkte sind in den Kurven nur solche spannungsabhängigen Intensitätswerte eingetragen, die von einwandfrei miteinander vergleichbaren Aufnahmen stammen, da auf einer Platte selten

mehr als zwei Spannungswerte unter konstanten Bedingungen aufgenommen werden konnten.

In Tabelle 1 sind die in Fig. 1 gezeichneten Linien und A.F. zusammengestellt. Die für Q (Anregungsvermögen) angegebenen Werte sind nur größenordnungsmäßig zu betrachten, da ihre Eichung über die Wasserstofflampe der Stufenblende erfolgte, wobei diese wiederum durch spätere Vergleichsaufnahmen der Wasserstofflampe mit einer Hg-Normallampe nachträglich geeicht worden war. Dadurch sind, insbesondere wegen der stets veränderlichen Intensität der Wasserstofflampe beträchtliche Fehler möglich gewesen, die durch das dreimalige Photometrieren noch vergrößert worden sind.

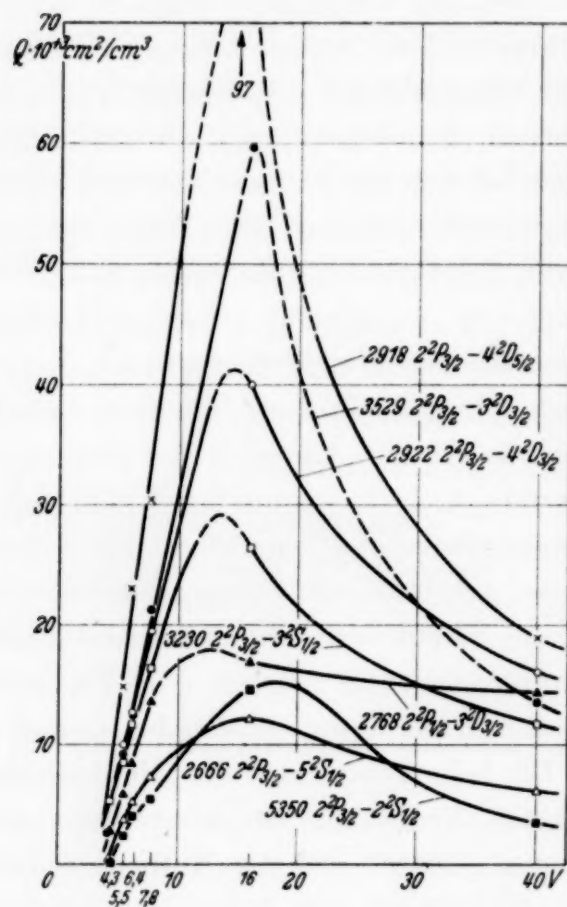


Fig. 2. Qualitativer Verlauf der Anregungsfunktion für einige Thalliumlinien.

Die angegebenen und gezeichneten Q -Werte für die grüne Linie 5350 sind etwa mit dem Faktor 10 zu multiplizieren; ihre Aufnahme war am unsichersten, da sie mit dem verwandten Quarzspektrographen gerade noch

Tabelle 1.

Wellenlänge	Termbezeichnung	Anregungsvermögen $Q \cdot 10^4$ bei		Wellenlänge	Termbezeichnung	Anregungsvermögen $Q \cdot 10^4$ bei	
		16 Volt	40 Volt			16 Volt	40 Volt
5350	$2^2P_{3/2} - 2^2S_{1/2}$	150	35	2918	$2^2P_{3/2} - 4^2D_{5/2}$	100	20
3529	$2^2P_{3/2} - 3^2D_{3/2}$	60	15	2768	$2^2P_{1/2} - 3^2D_{3/2}$	20	15
3230	$2^2P_{3/2} - 3^2S_{1/2}$	25	10	2666	$2^2P_{3/2} - 5^2S_{1/2}$	10	5
2922	$2^2P_{3/2} - 4^2D_{3/2}$	40	15				

am Rande der photographischen Platte auftrat. Die hohe Intensität von 5350 entspricht dem bei allen Anregungsspannungen im Stoßraum immer sichtbaren intensiven grünen Leuchten. Von spannungsunabhängigen I. V. verschiedener Linien der gleichen Serie läßt sich ebensowenig sprechen, wie bei den A.F. des Natriums, die von Haft¹⁾ bestimmt wurden.

Die bei Edelgasen und leicht verdampfbarren Metallen mit Erfolg angewandte Elektronenstoßmethode bietet bei schwerer verdampfbarren Metallen eine Reihe von Schwierigkeiten, die dazu führten, für entsprechende Intensitätsmessungen andere Methoden zu verwenden, mit welchen bereits Arbeiten im Gange sind.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Jena angefertigt, Herrn Prof. Dr. W. Hanle danke ich herzlich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit, Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Wien für die Bereitstellung der Institutsmittel. Der Notgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft haben wir für die Herrn Prof. Hanle zur Verfügung gestellten Mittel und Unterstützung bestens zu danken.

¹⁾ G. Haft, ZS. f. Phys. **82**, 73, 1933.

Ein neuer Weg zur Herstellung von Lichtquellen mit gleichbleibender Energie im Bereich sichtbarer Wellenlängen.

Von **Manfred von Ardenne.**

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1937.)

Ältere Verfahren mit Energienivellierung nach spektraler Zerlegung. — Fluoreszenzlichtquelle mit vier bis fünf Komponenten von geeignet verteilten Strahlungsschwerpunkten und gleicher Amplitude. — Praktische Ergebnisse.

I. Ältere Verfahren mit Energienivellierung nach spektraler Zerlegung.

Für viele Aufgaben der physikalischen Optik, insbesondere für die Untersuchung der spektralen Empfindlichkeitsverteilung photoelektrischer und photographischer Schichten sind Lichtquellen erwünscht mit äquienergetischem Spektrum. Da bisher Lichtquellen, die von vornherein ein Spektrum gleichbleibender Energie liefern, nicht bekannt gewesen sind, hat man sich in folgender Weise¹⁾ geholfen.

Eine Glühlampe konstant gehaltener Temperatur liefert ein Spektrum mit bekannter Intensitätsverteilung. Um die Wellenlängenabhängigkeit auszugleichen, wird nach erfolgter spektraler Zerlegung durch rotierende Sektoren einstellbarer Öffnung oder durch entsprechend eingestellte Absorptionsmittel eine Energienivellierung bewirkt. Um die sehr starke Wellenlängenabhängigkeit des Temperaturstrahlers gut auszukompensieren, kommt es darauf an, daß die Strahlungseigenschaften der Lichtquelle außerordentlich konstant gehalten werden. Dies stößt auf folgende Schwierigkeiten. Im Gebiet kürzerer Wellenlängen lassen sich ausreichende Energiebeträge nur erzielen, wenn der Temperaturstrahler — die Glühlampe — sehr hoch geheizt wird. Dann ist infolge eintretender Zerstäubung schon nach kurzer Zeit eine Veränderung der Stromaufnahme im Glühwendel und eine zunehmende Absorption der Strahlung durch Metallniederschläge auf der Innenseite des Glühlampenkolbens gegeben. Die Notwendigkeit einer sehr konstanten Stromquelle für die Glühlampe sowie die Erfordernisse einer spektralen Zerlegung sind als weitere Nachteile der älteren Verfahren anzusehen. Das Ideal ist auch heute noch eine einfache Lichtquelle, die

¹⁾ Vgl. z. B. U. S. Schmiescheck, ZS. Photo-Industrie 1928, S. 1086, u. W. Dziobek u. U. Schmiescheck, ZS. f. techn. Phys. **13**, 122, 1932.

unabhängig von der Größe der Betriebsspannungen und Betriebsströme und möglichst unabhängig von der Betriebsstundenzahl ein äquienergetisches Spektrum besitzt.

II. Die neue Fluoreszenz-Lichtquelle. Anlässlich von Wirkungsgraduntersuchungen an silberaktivierten Zink-Cadmium-Sulfid-Leuchtfarben mit verschiedenem Cadmium-Sulfid-Gehalt wurde von A. Wackenhut und dem Verfasser folgendes festgestellt:

Der physiologische Wirkungsgrad der elektronenerregten Substanzen, deren Farbe mit zunehmendem Cadmium-Sulfid-Gehalt von Blau bis Rot hinüberwechselte, durchlief mit bemerkenswerter Genauigkeit die Kurve der spektralen Augenempfindlichkeit¹⁾. *Aus diesem Ergebnis konnte geschlossen werden, daß der physikalische Wirkungsgrad der untersuchten Leuchtfarbe keine Abhängigkeit vom jeweiligen Cadmium-Sulfid-Gehalt und damit auch keine Abhängigkeit von der ihm eigenen Farbe zeigte.*

Da unabhängig von der Farbe auch die Kurve der Wellenlängenabhängigkeit den Charakter einer Resonanzkurve²⁾ mit symmetrischen Ästen beibehielt, waren die Voraussetzungen erfüllt, um durch gleichzeitige Anwendung einer größeren Anzahl Zink-Cadmium-Sulfide von unterschiedlichem Cadmium-Sulfid-Gehalt zu einer Lichtquelle geringer Wellenlängenabhängigkeit zu kommen.

Der Cadmium-Sulfid-Gehalt der Grundsubstanz wird nun so abgestuft, daß die Strahlungsschwerpunkte sich gleichmäßig im Bereich des sichtbaren Spektrums verteilen. Die Zahl der Komponenten, die nach der oben mitgeteilten Beobachtung einen gleichen energetischen Wirkungsgrad besitzen, wird weiter so gewählt, daß die Halbwerte aufeinanderfolgender Kurven immer bei der gleichen Wellenlänge liegen.

Auf diese Weise ist, sofern keine gegenseitigen Beeinflussungen eintreten, ein energiekonstantes Spektrum zu erwarten.

III. Praktische Ergebnisse. Die Wellenlängenabhängigkeit der Intensität für die verschiedenen ausgewählten Substanzen sind in Fig. 1a für Elektronenerregung eingetragen. Die genauen Daten der verschiedenen Komponenten (A bis D Spezial-Flu-Farben von Riedel de Haën) sind in Tabelle 1 angegeben. Durch größte Sauberkeit bei der Herstellung und durch Anwendung eines geeigneten Schirmträgers müssen nachträgliche Veränderungen der Komponenten durch Fremdmetalle (insbesondere Nickel, Kupfer) sorgfältig vermieden werden.

¹⁾ Vgl. z. B. *b* der Fig. 8 aus Handb. d. Phys. XIX, 1928. — ²⁾ Der Charakter entsprach etwa den Kurven 6 und 14 der Fig. 5 der Arbeit M. v. Ardenne, ZS. f. techn. Phys. 16, 61, 1935.

Tabelle 1.

- A* = Silberaktiviertes Zink-Cadmium-Sulfid mit 80% Cadmium-Sulfid-Gehalt,
 $\lambda_{\max} = 653 \text{ m}\mu$.
B = Silberaktiviertes Zink-Cadmium-Sulfid mit 60% Cadmium-Sulfid-Gehalt,
 $\lambda_{\max} = 586 \text{ m}\mu$.
C = Silberaktiviertes Zink-Cadmium-Sulfid mit 20% Cadmium-Sulfid-Gehalt,
 $\lambda_{\max} = 514 \text{ m}\mu$.
D = Silberaktiviertes Zink-Cadmium-Sulfid mit 0% Cadmium-Sulfid-Gehalt,
 $\lambda_{\max} = 455 \text{ m}\mu$.
E = Spezialleuchtstoff mit anderem Aktivator und abgeglicherer Amplitude
 $\lambda_{\max} = 400 \text{ m}\mu$.

Eine gegenseitige Beeinflussung kann durch die unterschiedliche Filterwirkung übereinandergelagerter Kristalle entstehen. Die Filterwirkung ist jedoch, da auch die Kristalle der Komponenten *A* und *B* ziemlich farblos

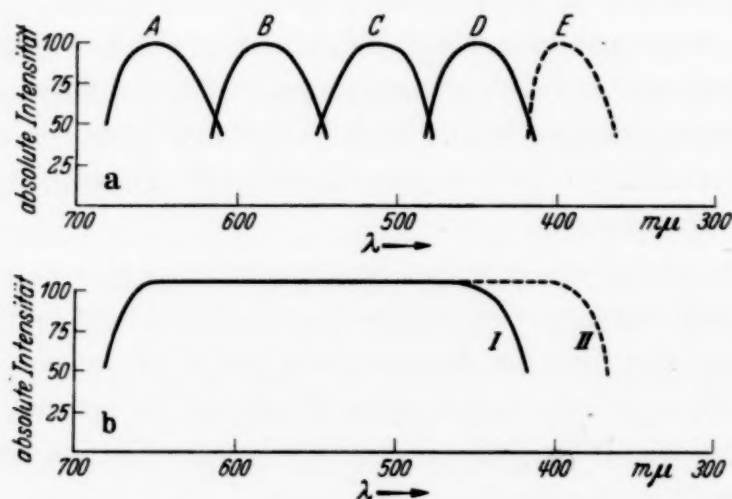


Fig. 1. Die spektrale Intensitätsverteilung der einzelnen Komponenten gleicher Maximalamplitude (a) und die resultierende Kurve der Fluoreszenzstrahlung (b).

sind, nur gering und kann vernachlässigt werden, wenn die Kristalle in einer dünnen Schicht nebeneinander gelagert werden. Durch geeignete Bindemittel und Aufbringungsmethoden wird dieser Bedingung bei den unten erwähnten Einheiten entsprochen.

Die Addition der Kurven der einzelnen Komponenten ergibt die in Fig. 1 b gezeichnete Wellenlängenabhängigkeit. Die in dem horizontalen mittleren Teil der Kurve I in Fig. 1 b zu erwartende geringe Welligkeit infolge geringer Unterschiede der weiter abliegenden Äste der einzelnen Kurven beträgt nur wenige Prozent und liegt unterhalb der Genauigkeit eines normalen optischen Photometers.

Während bei den Komponenten *A* bis *D* das gleiche Grundmaterial benutzt wird, und daher bei Anwendung gleicher Gewichtsteile in der Leuchtstoffmischung gleiche Amplituden der Strahlungsschwerpunkte gegeben sind, muß bei Hinzufügung des Leuchtstoffs *E* ein nachträglicher empirischer Abgleich der Strahlungsamplitude durch Bemessung des Gewichtsanteils herbeigeführt werden. Der Leuchtstoff *E* ist ein aus zahlreichen Messungen ermitteltes Spezialmaterial, ähnlich den bei Röntgen-Verstärkungsfolien angewendeten Substanzen.

Für viele Zwecke der physikalischen Optik genügt die aus den vier Komponenten *A* bis *D* zusammengesetzte Lichtquelle, deren Halbwerte bei 680 und 430 m μ liegen.

Das Spektrum des Leuchtschirmes mit den vier Komponenten ist aus den Photogrammen Fig. 2 zu ersehen. Die einzelnen Spektren unterscheiden sich hier durch im Verhältnis 1 : 4 vergrößerte Belichtungszeiten. Diese

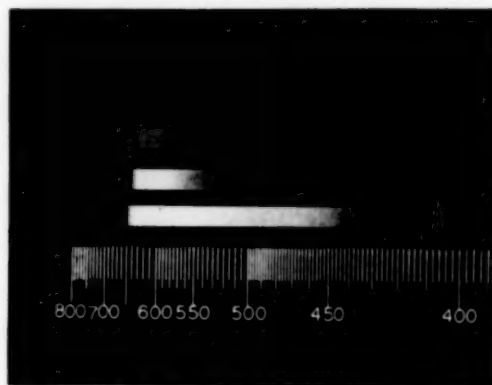


Fig. 2. Spektrogramme des Leuchtschirmes mit äquienergetischem Spektrum, aufgenommen auf Agfa-Super-Pan-Emulsion bei im Verhältnis 1 : 4 veränderten Belichtungszeiten.

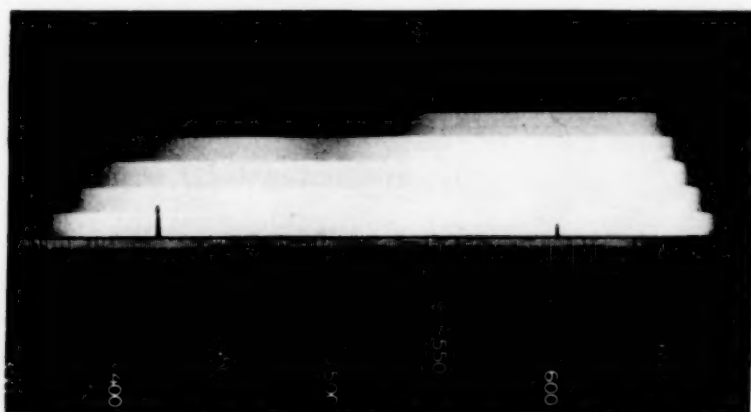


Fig. 3. Die Wellenlängenabhängigkeit der Superpan-Platte.

Aufnahme erfolgte auf der Agfa-Superpan-Platte, für die die Herstellerfirma eine Empfindlichkeitsverteilung gemäß Fig. 3 angibt. Die in Fig. 2 erkennbare Energiesenke bei etwa 500 m μ sowie die geringe Überbetonung des langwelligeren Endes¹⁾ ist nicht auf Mängel der neuen Lichtquelle, sondern

¹⁾ Die stärkere Belichtung am langwelligeren Ende ist auch mit bedingt durch die Dispersionskurve des Prismenspektrographen und durch geringe Schwächung der *D*-Komponenten als Folge der Erregung durch langwelliges Ultraviolett.

auf die geringen Wellenlängenabhängigkeiten der Superpan-Emulsion zurückzuführen. Die Ansicht der Fluoreszenzlichtquelle für Elektronenerregung (4000 Volt Elektronen) und unter 45° geneigtem äußerst dünn

gehaltenem Aufsichtsschirm ist in Fig. 4 abgebildet¹⁾. Um Ermüdungserscheinungen des Schirmes, die zu einer langsamen Abnahme der Helligkeit führen, zu vermeiden, soll mit Hilfe der Steuerelektrode der Bündelstrom stets unterhalb $200 \mu\text{A}$ gehalten werden.

Bei Verwendung von Komponenten mit gleichem Grundmaterial und möglichst wenig unterschiedlicher Korngröße sind nach den bisherigen experimentellen Erfahrungen die Wirkungsgradabhängigkeiten von der Elektronengeschwindigkeit und der Erregungsstärke gleich für alle Komponenten. Dagegen ist ein unterschiedliches Verhalten der Komponenten in Abhängigkeit von der Erregungsart gegeben. Die Übereinstimmung des physikalischen Wirkungsgrades der Komponenten besteht genau nur für Elektronenerregung. Doch bleiben die Schwächungen der kurzwelligeren Komponenten bei Erregung durch energieärmere Strahlung relativ gering. So wurden beispielsweise die Messungen Fig. 1 bei Erregung durch 4000 Volt Elektronen und etwa $10^{-2} \text{ Watt/cm}^2$ Belastung durchgeführt und die Spektrogramme Fig. 2 bei Erregung durch langwelliges UV-Licht gewonnen.

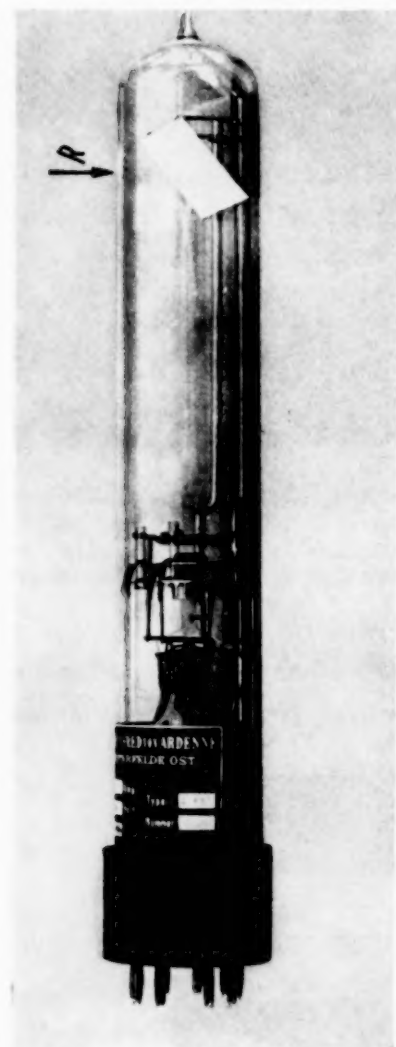


Fig. 4. Elektronenbündelröhre mit Aufsichtleuchtschirm aus dem neuen Mischphosphor (Helligkeit in Nutzrichtung R ist etwa 1,5 HK bei 4000 Volt und $200 \mu\text{A}$, Leuchtkreisdurchmesser 15 mm).

Die vorstehende Untersuchung wurde im Rahmen einer Entwicklungsarbeit für die Tobis-Syndikat A.-G. durchgeführt.

Zusammenfassung. Bei Wirkungsgraduntersuchungen von silberaktivierten Zink-Cadmium-Sulfid-Phosphoren, die sich nur durch den

¹⁾ Diese Röhre, die aus jedem normalen Oszillographen-Netzgerät betrieben werden kann, wird in dieser Form serienmäßig mit einem 4-Komponentenschirm hergestellt.

Cadmium-Sulfid-Gehalt unterscheiden, wurde gefunden, daß der physikalische Wirkungsgrad unabhängig ist von dem jeweiligen Cadmium-Sulfid-Gehalt und damit von der ihm eigenen Farbe. Auf Grund dieser Beobachtung wurde eine aus mehreren Komponenten bestehende Fluoreszenzlichtquelle mit äquienergetischem Spektrum entwickelt, deren Halbwerte an den Grenzen des Sichtbereiches bei 680 m μ und 430 (370) m μ liegen. Das Ergebnis wurde durch solche Abstufung des Cadmium-Sulfid-Gehalts der Grundsubstanz erzielt, daß die Strahlungsschwerpunkte der Komponenten sich gleichmäßig im Bereich des sichtbaren Spektrums verteilten. Die Zahl der Komponenten wurde so gewählt, daß die Halbwerte aufeinanderfolgender Kurven immer bei gleichen Wellenlängen liegen. Messungen und Spektrogramme zeigen die Intensitätsverteilung des Mischphosphors bei Erregung durch Elektronen und durch langwellige UV-Strahlung.

Über einige neue Banden des Magnesiumhydrids.

Von Arnold Guntzsch in Stockholm.

(Eingegangen am 30. August 1937.)

Es wird über die 1—0-Bande im $^2\Pi^* - ^2\Sigma$ -Übergang des Magnesiumhydrids berichtet. Eine genaue Konstantenbestimmung des Zustandes $^2\Pi^* v = 1$ wird dabei mit Hilfe einer neu gefundenen Interkombinationsbande 1—1 im Übergang $^2\Pi^* - ^2\Pi$ ausgeführt. Die Konstanten für drei neue Banden des ionisierten Magnesiumhydrids werden angegeben. Es wird schließlich über vier neue Banden im Ultraviolett berichtet, die vorschlagsweise unbekannten Zuständen des Magnesiumhydridmoleküls zugeschrieben wurden.

Kürzlich haben Turner und Harris¹⁾ angegeben, daß sie die 1—0-Bande ($\lambda_{\text{Kante}} = 2331 \text{ \AA}$) im $^2\Pi^* - ^2\Sigma$ -Übergange des Magnesiumhydrids gefunden haben. Diese Bande ist auch auf Photographien zu sehen, die der Verfasser mit dem Hilger E-1-Spektrographen dieses Instituts aufgenommen hat. Die Wellenzahlen dieser Bande sind in Tabelle 1 wiederzufinden.

Da jetzt die 1—0-Bande bekannt ist, kann leicht die Numerierung dieser Bande und der Banden 0—1 und 1—1 in demselben Übergang geprüft werden. Es zeigt sich dabei die von Turner und Harris angegebene Tatsache, daß die vom Verfasser früher²⁾ gegebene Numerierung der Rotationsterme der 1—1-Bande um Eins erhöht werden muß.

Zur genauen Bestimmung der Konstanten im Zustand $^2\Pi^* v = 1$ wird man sich zweckmäßig nicht der 1—0-Bande bedienen, sondern einer der Interkombinationsbanden, die dem Übergang $^2\Pi^* - ^2\Pi$ entsprechen. Früher hat der Verfasser³⁾ über die 0—0-Interkombinationsbande dieses Überganges berichtet. Es ist jetzt gelungen, die 1—1-Interkombinationsbande zu finden. Das Aussehen dieser Bande ist dasselbe wie das der 0—0-Bande bei höheren K -Werten, d. h. die vorhandene Prädissoziation äußert sich darin, daß in der Bande nur vier Zweige vorhanden sind. Die Wellen-

¹⁾ L. A. Turner u. W. T. Harris, Phys. Rev. **51**, 1019, 1937. —

²⁾ A. Guntzsch, ZS. f. Phys. **93**, 534, 1935. — ³⁾ A. Guntzsch, ebenda **87**, 312, 1934.

zahlen der Bande sind in Tabelle 2 angegeben. Die Konstanten für den Zustand $^2\Pi^* v = 1$ sind

$$B = 5,945 \text{ cm}^{-1},$$

$$D = -2,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Der Unterschied zwischen den Niveaus $v = 1$ und $v = 0$ in $^2\Pi^*$ ist 1624 cm^{-1} .

Auf den Platten über dasselbe Spektralgebiet erschienen auch einige neue Banden des ionisierten Magnesiumhydrids. Die Analyse dieser Banden ergab, daß es die 4—0-, 5—0- und 6—1-Banden waren. Da das Aussehen dieser Banden dasselbe ist wie das der übrigen Banden des ionisierten Magnesiumhydrids, dürfte es hier genügen, die ν_0 -Werte dieser Banden anzugeben. Diese Werte sind

$$4-0 \quad \nu_0 = 39992 \text{ cm}^{-1},$$

$$5-0 \quad \nu_0 = 41031 \text{ cm}^{-1},$$

$$6-1 \quad \nu_0 = 40411 \text{ cm}^{-1}.$$

Die B -Werte der neuen Anfangszustände sind für

$$v' = 5 \quad B = 3,941 \text{ cm}^{-1},$$

$$v' = 6 \quad B = 3,856 \text{ cm}^{-1}.$$

In dem Gebiet von 2400 \AA zu 2140 \AA erschienen auf den Platten vier Banden von anderem Aussehen als die bisher gefundenen Banden des Magnesiumhydrids. Bei der Analyse zeigte es sich, daß diese Banden aus drei Zweigen bestanden, einem Übergang $\Delta\Omega = \pm 1$, z. B. $\Pi - \Sigma$ entsprechend. Die Numerierung der Rotationsterme der Banden war dadurch gesichert, daß die Banden einen gemeinsamen Anfangszustand aufzeigten. Weder für den Anfangs- noch für den Endzustand stimmten die Kombinationsdifferenzen mit den bisher bekannten Differenzen für das neutrale oder ionisierte Magnesiumhydrid überein. Es scheint deshalb möglich, daß das Bandensystem bisher unbekannter Zustände des Magnesiumhydridmoleküls möglicherweise höher ionisierten zugehört. Die Banden sind in den Tabellen 3 bis 6 und die Bandenkonstanten in Tabelle 7 zu finden.

Tabelle 1. $^2\Pi^* - ^2\Sigma$ 1—0-Bande.

K	$Q(K)$	K	$Q(K)$	K	$Q(K)$	K	$Q(K)$
6	42 868,53	9	42 879,25	12	42 893,98	15	42 913,70
7	871,56	10	883,36	13	900,65	16	920,22
8	875,46	11	888,20	14	907,64	17	927,44

Tabelle 2. ${}^2H^* - {}^2H$. 1—1-Bande.

${}^2H_{1/2}^* - {}^2H_{1/2}$			${}^2H_{3/2} - {}^2H_{3/2}$		
K	$R_1(K)$	$P_1(K)$	K	$R_2(K)$	$P_2(K)$
3	22 096,24				
4	108,02				
5	120,04	22 989,64			
6	132,21	978,25			
7	144,61	967,09			
8	157,05	956,22	8	22 154,59	
9	169,61	945,51	9	167,42	
10	182,38	935,07	10	179,93	21 933,01
11	195,25	924,97	11	193,34	923,38
12	208,10	915,11	12	206,25	912,97
13	221,33	905,70	13	219,64	903,93
14	234,51	896,71	14	233,25	894,85
15	247,74	887,80	15	246,68	886,06
16	261,90	879,64	16	260,46	878,11
17	276,34	871,32	17	274,69	870,49
18	289,95	864,17	18	289,19	862,84
19	304,07	858,10	19	302,85	856,37
20	317,74	851,48	20	316,74	850,08
21		845,07	21		844,32
22		839,03	22		838,23

Tabelle 3. $\lambda = 2141 \text{ \AA}$. $\nu_0 = 46699$.

K	$R(K)$	$Q(K)$	$P(K)$	K	$R(K)$	$Q(K)$	$P(K)$
3			46 647,3	13	46 319,3	46 229,5	46 146,2
4			620,8	14	252,0	157,0	068,3
5	46 661,2	46 620,8	587,6	15	179,4	078,3	45 984,3
6	638,2	591,7	550,8	16	100,5	45 994,9	895,8
7	609,7	555,2	508,6	17	016,5	905,3	801,7
8	574,3	514,7	462,4	18		810,3	702,0
9	534,9	468,4	408,5	19		709,3	
10	489,2	416,5	350,8	20		602,6	
11	436,5	359,0	287,3	21		489,1	
12	381,4	296,7	219,4	22		370,8	

Tabelle 4. $\lambda = 2212 \text{ \AA}$. $\nu_0 = 45197$.

K	$R(K)$	$Q(K)$	$P(K)$	K	$R(K)$	$Q(K)$	$P(K)$
2	45 202,8			13	44 853,2	44 763,8	44 679,0
3	195,6			14	792,0	696,6	607,8
4	182,8	45 149,0	45 122,3	15	725,0	624,4	530,2
5	166,5	125,9	092,3	16	653,1	546,9	448,4
6	144,3	097,2	057,6	17	575,0	464,6	360,7
7	118,0	064,3	017,8	18	492,0	377,0	267,8
8	086,4	026,5	44 972,2	19	403,2	283,2	
9	049,4	44 983,1	923,6	20	310,0	183,4	
10	008,7	935,5	870,3	21		079,7	
11	44 961,5	883,0	811,8	22		43 969,5	
12	909,8	825,9	748,6	23		853,3	

Tabelle 5. $\lambda = 2284 \text{ \AA}$. $\nu_0 = 43\,767$.

K	R(K)	Q(K)	P(K)	K	R(K)	Q(K)	P(K)
2		43 753,4		14	43 406,3	43 311,0	43 221,7
3	43 768,0	741,5		15	345,4	243,0	149,6
4	757,6	723,7	43 696,3	16	279,9	172,6	076,1
5	741,5	702,3	668,3	17	210,5	099,2	42 994,9
6	723,7	676,5	636,7	18	136,9	018,8	
7	700,1	646,1	600,2	19	057,9	42 932,0	
8	671,2	611,5	559,2	20		840,8	
9	638,8	573,0	513,6	21		744,1	
10	600,2	529,7	463,5	22		643,4	
11	559,2	481,5	410,5	23		536,1	
12	513,6	429,6	352,0	24		430,9	
13	463,5	372,3	289,5				

Tabelle 6. $\lambda = 2357 \text{ \AA}$. $\nu_0 = 42\,411$.

K	R(K)	Q(K)	P(K)	K	R(K)	Q(K)	P(K)
2	42 417,9	42 399,0		11	42 231,8	42 153,3	42 082,1
3	414,5	387,2	42 367,6	12	190,1	106,3	029,3
4	406,1	372,2	345,6	13	145,1	055,1	41 972,0
5	393,6	352,8	318,8	14	094,7	41 999,7	911,3
6	376,4	330,1	289,2	15	040,8	939,9	846,3
7	356,0	301,9	255,5	16	41 981,6	875,8	777,1
8	330,1	271,2	217,8	17	918,9	807,7	
9	301,9	235,9	176,6	18	850,6	735,2	
10	268,8	196,4	131,3	19		655,4	

Tabelle 7. Konstanten der neuen Banden in Ultraviolett.

	B	$-D \cdot 10^4$
Vorgeschlagener Anfangszustand $v' = 0$	3,39	5,3
Endzustand $v'' = \chi$	5,98	4,9
$v'' = \chi + 1$	5,77	4,6
$v'' = \chi + 2$	5,54	4,5
$v'' = \chi + 3$	5,33	4,4

Es muß zuletzt auch die Zuordnung zu den Kernschwingungsniveaus dieses neuen Bandensystems besprochen werden. Was den Anfangszustand betrifft, so ist nur ein einziges Niveau vorhanden und deshalb könnte wohl angenommen werden, daß dies das Niveau $v' = 0$ ist. Was die Endzustände betrifft, so geht aus den ν_0 -Werten hervor, daß die vier Banden eine Längsserie bilden dürften. Die Zuordnung der Quantenzahlen zu diesen Niveaus

erfolgt versuchsweise mit Hilfe der Kratzerschen Beziehung. Wird angenommen, daß das unterste Niveau $v'' = 0$ entspricht, so ergibt sich aus der Beziehung von Kratzer ein D_e -Wert von $D_e = -3,62 \cdot 10^{-4}$, während der experimentell gefundene $D_e = -5,1 \cdot 10^{-4}$ ist. Ist dagegen das unterste Niveau $v'' = 1$, so wird der berechnete D_e -Wert $= -3,67 \cdot 10^{-4}$. Es ist deswegen schwer zu bestimmen, welche Quantenzahlen den verschiedenen Kernschwingungsniveaus zugeordnet werden müssen. Eine solche Zuordnung mit Hilfe weiter in Ultraviolett gelegenen Banden konnte leider nicht ausgeführt werden, da die Schwärzung der hier vorhandenen Platten bei etwa 2100 Å aufhörte.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. E. Hulthén für seine wertvollen Ratschläge und sein stetes Interesse meinen herzlichen Dank aussprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität.

Berichtigung
zu der Arbeit: „Über Anregung und Emission
der Atomgrenzkontinua“¹⁾.

Von **Hans Bartels**.

Infolge eines Versehens ist die Bezeichnung der Eigenfunktionen in der obengenannten Arbeit nicht einheitlich durchgeführt. Auf S. 719 ist die Bezeichnung der Handbücher — ψ für die zeitabhängige Eigenfunktion, u für die zeitunabhängige Amplitudenfunktion — eingeführt. Auf den beiden vorhergehenden Seiten 717 und 718 ist jedoch ψ als Bezeichnung für die zeitunabhängige Amplitudenfunktion stehengeblieben. Es ist deshalb auf S. 717 und 718 ψ überall durch u zu ersetzen.

Es ist ferner auf S. 718 in den Formeln für w und w_x natürlich nicht die Klammer selbst, sondern der Absolutwert der Klammer zu quadrieren.

¹⁾ ZS. f. Phys. 105, 704, 1937.